



AUSGEWÄHLTE METHODEN

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

Abbildungen

aus dem xylographischen Atelier

von Friedrich Vieweg und Sohn

in Braunschweig

AUSGEWÄHLTE METHODEN

DER

ANALYTISCHEN CHEMIE

VON

PROF. DR. A. CLASSEN

GEHEIMER REGIERUNGSRATH

DIRECTOR DER LABORATORIEN FÜR ANORGANISCHE CHEMIE UND ELEKTROCHEMIE DER KÖNIGLICHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE ZU AACHEN

ZWEITER BAND

UNTER MITWIRKUNG

VON

H. CLOEREN

ASSISTENT AM ANORGANISCHEN LABORATORIUM

MIT 133 ABBILDUNGEN UND ZWEI SPECTRALTAFELN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN

1903

INHALT.

Sauerstoff.

Ozon.

Seite

Wasserstoff.

Wasserstoffsuperoxyd.

Schwefel.

Chlor.

Brom.

Jod.

Fluor.

Stickstoff.

Explosivstoffe.

Argon.

Helium.

Phosphor.

Bor.

Seite

Silicium.

Kohlenstoff.

Kohlenoxyd.

Kohlendioxyd.

Percarbonate.

Cyanwasserstoff.

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

Nachträge.

FIGURENVERZEICHNISS.

Sauerstoff.

Allgemeine Eigenschaften und Nachweis.

Spec. Gewicht 1,10531 (Luft = 1). Litergewicht 1,42923 g.

Zum Nachweis des Sauerstoffs, wenn derselbe in reinem, gasförmigem Zustande vorliegt, benutzt man die Eigenschaft des Gases, einen glimmenden Holzspan zur Entflammung zu bringen, eine Eigenschaft, welche unter den übrigen Gasen nur dem Stickoxydul zukommt. Wie letzteres Gas vom Sauerstoff zu unterscheiden ist, siehe bei dem betreffenden Abschnitt. Das Nichteintreten der erwähnten Reaction ist indessen kein Beweis für die Abwesenheit von Sauerstoff, da die Anwesenheit gewisser Mengen anderer Gase, z. B. von Stickstoff, die Entflammung verhindert. Die Erkennung des freien Sauerstoffs in Gasgemengen beruht auf der Anwendung leicht oxydirbarer Substanzen, welche durch ihre Verbindung mit Sauerstoff Farbenveränderungen erleiden. Eine der empfindlichsten Substanzen ist das Manganhydroxydul, welches in Gegenwart von Alkali durch die geringste Menge freien Sauerstoffs in braun bis schwarz gefärbte höhere Oxydationsstufen des Mangans übergeht. Man verfährt in der Weise, dass man einen mit Manganochlorid getränkten Papierstreifen, an einem Glasröhrchen befestigt, in das zu untersuchende Gasgemenge bringt und nun von aussen verdünnte Kalilauge zutropfen lässt. In ähnlicher Weise wirkt frisch gefälltes Eisenhydroxydul, welches in Gegenwart von Sauerstoff in rothbraunes Eisenhydroxyd übergeht. Weniger bequem in der Anwendung ist eine entfärbte Indigolösung. Man erhält eine Lösung von Indigweiss, indem man fein gepulverten Indigo mit einer Lösung von Zinnoxydulnatron kocht. Eine solche entfärbte Lösung färbt sich durch Einwirkung von freiem Sauerstoff wieder blau. Bezüglich der Reduction von Indigo vergl. das Register.

Führt man in ein Gasgemenge, welches wenigstens 5 Vol.-Proc. Sauerstoff enthält, eine an einen Draht angeschmolzene und mit Wasser befeuchtete Phosphorkugel ein, so bilden sich in der Nähe der Kugel weisse Nebel von phosphoriger Säure, welche langsam niedersinken. Die Einwirkung von Sauerstoff auf Phosphor hat jedoch, wie unten gezeigt wird, mehr Bedeutung für die quantitative Bestimmung des Sauerstoffs.

1 Vol. Wasser absorbirt bei 760 mm Druck und 0° von reinem Sauerstoff 0,04115 Vol. Für eine andere Temperatur t ergiebt sich das auf 0° reducirte Volumen aus der Formel:

$$a = 0{,}04115 - 0{,}0010899\,t + 0{,}000022563\,t^2.$$

Hiernach würde z. B. 1 Liter Wasser bei 20° 28,38 ccm Sauerstoff (auf 0° und 760 mm Druck reducirt) absorbiren.

Ein Volumen Alkohol nimmt nach Carius bei allen Temperaturen zwischen 0 und 24° 0,28367 Vol. Sauerstoff auf.

Geschmolzene Metalle, wie Silber, Platin, Kobalt, Nickel, absorbiren ebenfalls Sauerstoff, ersteres ungefähr sein zehnfaches Volumen. Geschmolzenes Silber giebt den Sauerstoff auf Zusatz von Gold unter Aufschäumen ab; ebenso giebt es ihn beim blossen Erstarren ab (Spratzen des Silbers). Lässt man das bei Sauerstoffzutritt geschmolzene Silber in Wasser tropfen, so entwickelt jeder Tropfen grosse Blasen Sauerstoffgas.

Von den Lösungen, welche wegen ihrer besonderen Fähigkeit, Sauerstoff zu absorbiren, in der Analyse Anwendung finden, sind die wichtigsten: eine alkalische Lösung von Pyrogallussäure, die Lösung des Natriumhyposulfits (hydroschwefligsauren Natriums), saure und alkalische Kupferchlorürlösung, die schon erwähnte Lösung von Indigweiss, Lösungen von Chromchlorür, sowie eine alkalische Lösung von Ferrotartrat.

Von Absorptionsmitteln in festem Zustande benutzt man weissen Phosphor, metallisches Kupfer, Ferrohydroxyd und Manganohydroxyd.

Die Vorzüge und Nachtheile der genannten Absorptionsmittel, sowie ihre Anwendung im einzelnen Falle zur Bestimmung des Sauerstoffs auf gasvolumetrischem oder auf chemischem Wege, werden bei der quantitativen Bestimmung des Gases besprochen.

Da concentrirte Schwefelsäure, Alkalilösungen und Natronkalk Sauerstoff nicht absorbiren, sind diese Substanzen zur Trocknung und Waschung des Gases geeignet.

Die Erkennung des Sauerstoffs in Verbindungen ist nur in wenigen Fällen auf directem Wege möglich. So zerfallen einige Metalloxyde, wie Quecksilberoxyd, Silberoxyd, durch Erhitzen in Metall und Sauerstoff. Andere Oxyde, wie Kupferoxyd, geben den Sauerstoff bei der Reduction im Wasserstoffstrome in Form von Wasser ab, so dass man aus der Bildung von Wasser auf die Anwesenheit von Sauerstoff zurückschliessen kann.

Einige höhere Oxyde, wie Mangansuperoxyd, Bleisuperoxyd, zerfallen beim Erhitzen ebenfalls unter Abgabe eines Theiles ihres Sauerstoffgehaltes; dasselbe gilt von Salzen gewisser Säuren, wie Kaliumchlorat, Silberjodat u. a.

In der Regel aber wird der Sauerstoff in seinen Verbindungen

weder direct nachgewiesen noch bestimmt, sondern man schliesst aus den bei der quantitativen Analyse erhaltenen Daten auf die Gegenwart von Sauerstoff. Dieses gilt namentlich auch von den organischen Substanzen. Dass jedoch in besonderen Fällen[1] die directe Bestimmung des Sauerstoffs von Wichtigkeit ist, wird weiter unten an Beispielen gezeigt werden (vergl. das Register).

Der Nachweis des in Flüssigkeiten gelösten Sauerstoffs fällt mit der quantitativen Bestimmung desselben zusammen, s. S. 24.

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht entweder auf gasvolumetrischem oder auf titrimetrischem Wege. Die gasvolumetrische Bestimmung, in allen Fällen anwendbar, in denen der Sauerstoff in freiem Zustande entweder allein oder in Gemengen mit anderen Gasen vorliegt, beruht im allgemeinen darauf, den Sauerstoff aus einem gemessenen Gasvolumen zu entfernen, wobei man aus der Volumdifferenz den Sauerstoffgehalt berechnet. Die Entfernung des Sauerstoffs aber kann entweder durch ein Absorptionsmittel oder Verbrennung bewirkt werdem man im letzteren Falle auerstoff mit Wasserstoff gt oder an metallisches bindet. — Die titrimetriIethode eignet sich vorise zur Bestimmung des sser gelösten Sauerstoffs.

Fig. 2.

amung des Sauerstoffs urch Absorption.

Von den S. 2 erwähnten Absorptionsmitteln haben sich nur wenige in der Praxis eingebürgert. Es sind dieses

Pyrogallussäure in alkalischer Lösung,
Chromchlorür,
Ferrotartrat, in alkalischer Lösung,
metallisches Kupfer, in Berührung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, und
weisser Phosphor.

Die Absorption und Messung kann in verschiedenen Apparaten ausgeführt werden, von denen hier nur die gebräuchlichsten angeführt werden sollen.

Walther Hempel benutzt zum Messen des Gases die sogen. einfache Gasbürette (Fig. 1, a. v. S.), und zur Absorption die Absorptionspipette.

Die Gasbürette besteht aus zwei, durch einen Gummischlauch verbundenen Glasröhren: der Messröhre *b* und der Niveauröhre *a*.

Die Messröhre *b* endigt oben in ein Capillarrohr *c*, auf welches ein Stück Gummischlauch befestigt wird; letzteres kann dicht über der Mündung mit einem Quetschhahn verschlossen werden. Die Röhre fasst von der Stelle, an welcher der Quetschhahn sich befindet, bis zu einem Theilstrich kurz über dem Fusse *g*, 100 ccm und ist in 0,2 ccm eingetheilt.

Die Absorptionspipette (Fig. 2) besteht in ihrer einfachsten Form aus den durch ein enges Rohr *d* communicirenden Glaskugeln *a* und *b*, von welchen *a* etwa 100 ccm, *b* etwa 150 ccm Inhalt hat. An die Kugel *b* schliesst sich das U-förmige Capillarrohr *c*, dessen Ende *e* die Verbindung mit der Messröhre *b* der Bürette vermittelt. Um diese Pipette mit der Absorptionsflüssigkeit zu füllen, giesst man

Fig. 3.

von letzterer so viel durch das Rohr *f* ein, dass die Kugel *a* fast leer bleibt. Da eine Füllung für viele Absorptionen ausreichend ist, so muss, um eine vollständige Ausnutzung des Reagens zu ermöglichen, letzteres vor der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs geschützt werden, was in vollkommener Weise durch die sogen. zusammengesetzte Pipette (Fig. 3) erreicht wird. Dieselbe unterscheidet sich von der einfachen Pipette dadurch, dass an die kleinere Kugel zwei gleich grosse Kugeln *c*, *d* in der aus der Fig. 3 ersichtlichen Anordnung angeschmolzen sind. Letztere Kugeln enthalten Wasser und bilden somit einen beständigen und beweglichen Abschluss gegen die äussere Luft, so dass das in den Kugeln *b*, *c* befindliche Gas, einmal von Sauerstoff durch das Reagens selbst befreit, nicht mehr auf letzteres einwirken kann. Die Füllung dieses Apparates geschieht in folgender Weise. Man giesst durch *m* etwas Wasser ein, um im Rohre *g* einen

hydraulischen Verschluss zu bilden, verschliesst das Gummistück *l* mit einem Quetschhahn und fügt ein mindestens einen Meter langes, oben mit einem Trichter versehenes Glasrohr an, durch welches man das Reagens in die Kugel *a* giesst. Durch Saugen an der Röhre *m* kann man diese Operation noch beschleunigen. Sind etwa 100 ccm Reagens eingeflossen, so füllt man die Kugel *d* mit Wasser fast voll und treibt durch Blasen bei *m* die noch in *a* enthaltene Luft durch das Trichterrohr aus. Nachdem die ganze Menge des Reagens eingefüllt ist, schliesst man bei *l* ab und schüttelt die Pipette einige Zeit, um den in der Kugel *b* enthaltenen Sauerstoff zu absorbiren. Zuletzt verdünnt man durch Saugen bei *m* das in *b* vorhandene Gas so weit, dass das Wasser die Kugel *c* vollständig anfüllen kann, wozu eventuell ein ferneres Nachgiessen von Wasser durch *m* erforderlich ist.

Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung.

Die Mischung des Reagens erfolgt in der Pipette Fig. 3 selbst; man giesst zunächst eine Lösung von 5 g Pyrogallussäure in 15 ccm Wasser nach vorhin beschriebener Methode in die Kugel *a*, darauf eine Lösung von 120 g Aetzkali in 80 ccm Wasser, und mischt die Lösungen durch Schütteln. Hempel empfiehlt, hierzu kein durch Alkohol gereinigtes Aetzkali zu benutzen, da solches zu fehlerhaften Analysen Anlass giebt. Nachdem die Pipette vorbereitet ist, geschieht die Bestimmung des Sauerstoffs in einem Gasgemenge wie folgt.

Zunächst ist es nöthig, das in der Bürette (Fig. 1) als Sperrmittel dienende destillirte Wasser mit dem zu untersuchenden Gase zu sättigen, was einfach dadurch geschieht, dass man das Gas eine Zeit lang durch das Wasser hindurch leitet. Mit dem auf diese Weise gesättigten Wasser füllt man die in gleicher Höhe stehenden Röhren *a* und *b* der Bürette (Fig. 1) vollständig an, nachdem man das Ende *d* mit einem passenden Glasrohr oder Gummischlauch verbunden hat, welcher zur Verbindung der Bürette mit dem das Gas enthaltenden Raume dienen soll. Dieses Verbindungsrohr wird durch entsprechendes Heben der Röhre *a* ebenfalls mit Wasser angefüllt und der Quetschhahn *f* geschlossen. Man stellt die Verbindung mit dem das Gas enthaltenden Raume her, fasst das Rohr *a* mit der linken Hand in der Art, dass man den Gummischlauch bei *e* mit den Fingern absperren kann, und entleert das Rohr. Alsdann stellt man das Rohr *a* auf den Fussboden, öffnet den Quetschhahn *f* und schliesst denselben, wenn etwas mehr als 100 ccm Gas in das Rohr *b* eingesogen ist. Danach löst man die Verbindung bei *d* ab. Um nun das Gas im Rohre *b* genau auf 100 ccm zu bringen, presst man dasselbe zunächst durch Heben des Rohres *a* auf weniger als 100 ccm zusammen, klemmt den Gummischlauch bei *e* wieder ab und lässt durch vorsichtiges Nachlassen

des Fingerdrucks, bei gesenktem Rohre *a*, das Wasser bis genau auf den Theilstrich 100 zurückfliessen, wobei man das Rohr *b* mit der rechten Hand in die Höhe des Auges bringt. Durch ganz kurzes Oeffnen des Quetschhahnes *f* gleicht sich der Druck im Rohre *b* mit dem atmosphärischen Druck aus, und das Rohr enthält nun genau 100 ccm Gas unter dem Druck der Atmosphäre, was daran zu er

kennen ist, dass die Wasseroberfläche in *b* beim Theilstrich 100 stehen bleibt, wenn man die Oberflächen in beiden Röhren in eine Ebene bringt.

Man stellt nun die Absorptionspipette auf die Holzbank *G* (Fig. 4), überzeugt sich durch ein bei *k* eingeführtes Thermometer, dass die Lösung die Temperatur des Arbeitsraumes hat, und verbindet die Pipette mit der Bürette *b* durch das Rohr *F*, welches eine lichte Weite von etwa 0,5 mm hat. Vor dem Einsetzen des Rohres *F* bei *d* füllt man das

Schlauchstück *d* mit Wasser, welches beim Anstecken des Rohres *F* dieses anfüllt und von Luft befreit; anderseits presst man, vor dem Einsetzen des Rohres *F* bei *i*, den hier über dem Quetschhahn (welcher in der Zeichnung fehlt) befindlichen Theil des Gummischlauches mit den Fingern zusammen, um auch hier die Luft zu verdrängen.

Zur Ueberführung des Gases in die Pipette, deren Absorptionsflüssigkeit die grosse Kugel ganz, und das U-förmige Capillarrohr fast ganz anfüllt, setzt man nun den Quetschhahn bei *d* auf den engen Glasansatz der Röhre *b* und hebt die Niveauröhre *a*, während man gleichzeitig den Quetschhahn bei *i* öffnet. Nachdem das Rohr *b* vollständig mit Wasser angefüllt ist, lässt man vorsichtig noch so viel Wasser aus *a* nachfliessen, dass dasselbe in das U-förmige Capillarrohr eintritt und letzteres von der vorhin darin enthaltenen Lauge reinigt. Alsdann schliesst man beide Quetschhähne und nimmt die Pipette ab. Ein drei Minuten langes gelindes Schütteln der Pipette genügt, um den Sauerstoff vollständig von dem Kaliumpyrogallat absorbiren zu lassen. Hierbei ist indess zu beachten, dass die Temperatur des Absorptionsmittels nicht unter 15° betragen darf, weil bei tieferer Temperatur die Absorption viel mehr Zeit in Anspruch nimmt und sogar unvollständig bleiben kann.

Nach erfolgter Absorption verbindet man die Pipette wieder mit der Bürette, stellt das Niveaurohr auf den Boden und saugt den Gasrest wieder in das Messrohr *b* zurück, wobei man vermeiden muss, dass die Absorptionsflüssigkeit bis in das Rohr *F* dringt. Man schliesst den Quetschhahn bei *d*, bringt die Wasseroberflächen in den Röhren *a* und *b* in dieselbe Ebene und liest das Volumen des vom Sauerstoff befreiten Gases ab.

Da ursprünglich 100 ccm Gas abgemessen wurden, so giebt die Differenz zwischen 100 und dem zurückgemessenen Volumen des Gasrestes direct den Procentgehalt des untersuchten Gases an Sauerstoff.

Bemerkungen zu der Absorption des Sauerstoffs durch Pyrogallussäure in alkalischer Lösung.

Mehrere Autoren haben gefunden, dass sich bei der Oxydation der alkalischen Pyrogallussäure geringe Mengen von Kohlenoxyd bilden, dessen Anwesenheit im Gasrest letzteren zu gross, den Sauerstoffgehalt somit zu niedrig finden lassen würde. Dagegen ist von anderen kein Kohlenoxyd, oder doch nur in so geringen Mengen constatirt worden, dass nach W. Hempel sowohl als nach Cl. Winkler der dadurch entstehende Fehler innerhalb der Fehlergrenzen der Ablesung liegt. Berthelot[1]), welcher diese Frage zum Gegenstand umfassender Studien gemacht hat, kam zu dem Resultate, dass erst bei

[1]) Compt. rend. **126**, 1066, 1459 (1898).

tiefer eingreifender Oxydation des Pyrogallols Kohlenoxyd auftritt, sowie dass dessen Bildung erheblich eingeschränkt werden kann, wenn man das Reagens stark alkalisch, und in solcher Menge anwendet, dass dasselbe genügen würde, um die 4- bis 5fache Menge des zu absorbirenden Sauerstoffs aufzunehmen. Frank Clowes[1]) hatte schon die Zweckmässigkeit eines grossen Ueberschusses an Alkali zur Vermeidung einer Bildung von Kohlenoxyd constatirt, und Vivian B. Lewes[2]) hatte empfohlen, die Lösung nicht öfter als drei- bis viermal zu benutzen, weil sie nach Absorption von viel Sauerstoff Kohlenoxyd abgiebt.

Was die Frage der häufigen Benutzung des Reagens anlangt, so giebt W. Hempel den analytischen Wirkungswerth oder den zulässigen Absorptionswerth des nach seiner Vorschrift (siehe oben) bereiteten Reagens zu 2 bis $2^1/_4$ an, d. h. das Reagens kann so oft gebraucht werden, bis 1 ccm desselben 2 bis $2^1/_4$ ccm Sauerstoff aufgenommen hat. Die Absorptionsfähigkeit ist viel grösser[3]), aber eine schnelle und dabei vollständige Aufnahme von Sauerstoff, auf welche es bei der Methode ankommt, wird nach den Versuchen Hempel's nur erreicht, wenn die angegebene Grenze nicht überschritten wird. Es ist daher rathsam, das bei jedem Versuch absorbirte Sauerstoffvolumen auf der Pipette zu vermerken, und hierzu liegt um so mehr Grund vor, als nach der oben erwähnten Erfahrung von Berthelot und Lewes eine zu weit gehende Ausnutzung des Reagens Anlass zur Kohlenoxydbildung geben kann.

Das Kaliumpyrogallat ist ein bequem darzustellendes und schnell wirkendes Absorptionsmittel für Sauerstoff; es kann jedoch nicht zur directen Behandlung von Gasgemengen benutzt werden, welche durch Kalilauge absorbirbare Gase, wie Kohlendioxyd oder Schwefelwasserstoff, enthalten. Letztere müssen vorher aus dem Gemenge entfernt werden.

Absorption des Sauerstoffs durch Chromchlorür.

Dieses Reagens gestattet, Sauerstoff neben Kohlendioxyd, und — was mit keinem anderen Absorptionsmittel möglich ist — auch neben Schwefelwasserstoff zu bestimmen. Dasselbe wurde von O. von der Pfordten[4]) empfohlen und wird in folgender, allerdings etwas umständlicher Weise dargestellt.

Eine grüne Lösung von Chromichlorid, erhalten durch Erhitzen von Chromsäure mit concentrirter Salzsäure, wird nach dem Verjagen des freien Chlors mit Zink und Salzsäure zu Chromochlorid reducirt, wobei die grüne Farbe der Lösung in Blau übergeht. Um diese

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 15, 170 (1896). — [2]) Ibid. 10, 407 (1891). — [3]) Hempel nimmt als zulässigen Absorptionswerth den vierten Theil des möglichen Werthes an. — [4]) Ann. d. Chem. 228, 112 (1885).

Lösung von dem unlöslichen Rückstande des Zinks unter Luftabschluss filtriren zu können, bewirkt man die Reduction in einem Kolben, dessen Stopfen mit zwei Röhren nach Art einer Spritzflasche versehen ist, mit dem Unterschiede, dass an den äusseren, abwärts gebogenen Schenkel des Steigrohres ein kleines Asbestfilterrohr angesetzt ist. Beim Beginn der Reduction lässt man das Wasserstoffgas durch das aus der Flüssigkeit herausgezogene Steigrohr entweichen, verschliesst alsdann die äussere Oeffnung des letzteren und drückt das Rohr in die Flüssigkeit hinab, so dass das Gas nun durch das kurze, mit einem Kautschukventil versehene Rohr entweichen muss. Nach beendigter Reduction drückt man die Lösung mittelst eines Kohlendioxydstromes durch das Asbestfilter in eine gesättigte Lösung von Natriumacetat, wobei sich Chromoacetat als rother, krystallinischer Niederschlag abscheidet, den man mit kohlensäurehaltigem Wasser auswäscht. Dem Waschwasser setzt man zuerst etwas Essigsäure zu, um das Salz frei von basischem Zinkcarbonat zu erhalten. Das Chromoacetat lässt sich in feuchtem Zustande in mit Kohlendioxyd gefüllten Flaschen unverändert aufbewahren.

Zur Bereitung des Absorptionsmittels zersetzt man das Acetat unter Luftabschluss mit Salzsäure, unter Vermeidung eines Ueberschusses an Säure.

Die Absorption des Sauerstoffs durch Chromochlorid geschieht in der S. 6 beschriebenen Weise in der zusammengesetzten Pipette (S. 5).

Absorption des Sauerstoffs durch Ferrotartrat in alkalischer Lösung.

Um eine klare, alkalische Lösung von Eisenoxydulsalz zu erhalten, welche eine viel grössere Absorptionsfähigkeit hat, als neutrale oder saure Lösungen, verfährt De Koninck[1]) in folgender Weise. Man löst

A. 40 g krystallisirten Eisenvitriol,

B. 30 g Seignettesalz,

C. 60 g Kaliumhydroxyd, jede Substanz gesondert zu 100 ccm.

Dann giesst man 1 Vol. A in 5 Vol. B, wobei sich ein weisslicher Niederschlag von Ferrotartrat bildet, welcher auf Zusatz von 1 Vol. C sofort verschwindet. Die erhaltene Lösung ist gelblich und wird an der Luft rasch grün, infolge Bildung von Eisenoxydoxydulsalz. Man bringt das Reagens in die Gaspipette (Fig. 3), und verfährt im übrigen, wie S. 6 angegeben wurde. Ein vier Minuten langes Umschwenken der Pipette genügt, um den Sauerstoff vollständig zu absorbiren.

Die Vorzüge dieser Lösung bestehen in ihrer Billigkeit und leichten Darstellung; ferner wird ihre Wirksamkeit nicht wie die des Pyrogallats durch niedrige Temperatur beeinflusst, und eine Bildung von

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 727.

Kohlenoxyd ist natürlich unmöglich. Ihr Wirkungswerth (S. 9) ist dagegen geringer als der der Pyrogallussäurelösung, da 1 ccm derselben nach Cl. Winkler nur 2,3 ccm Sauerstoff aufnimmt. Gegen Kohlendioxyd etc. verhält sich das Reagens wie das Pyrogallat (vergl. S. 9 [1]).

Absorption des Sauerstoffs durch Kupfer in Berührung mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat.

Nach W. Hempel [2]) absorbirt metallisches Kupfer in einer Lösung von Ammoniumcarbonat den Sauerstoff unter Entwicklung von Kohlendioxyd. Eine sehr rasche und vollständige Absorption ohne Gas-

Fig. 5.

entwicklung findet aber statt, wenn man das Sauerstoffgas mit metallischem Kupfer und einer Mischung, bestehend aus gleichen Volumen einer gesättigten Lösung von käuflichem Ammoniumcarbonat und einer Ammoniaklösung von 0,93 spec. Gewicht, zusammenbringt. Die Pipette, welche zur Aufnahme von festen und flüssigen Reagentien bestimmt ist (Fig. 5), unterscheidet sich von der in Fig. 3, S. 5 abgebildeten

[1]) Die alte Methode von Priestley und Cavendish, welche darin besteht, den Sauerstoff oder das denselben enthaltende Gasgemenge mit einem gemessenen Volumen Stickoxyd über Wasser zusammenzubringen, wobei das gebildete Stickstoffperoxyd sich mit dem Wasser in salpetrige Säure bezw. Salpetersäure zerlegt, wurde von J. A. Wanklyn und W. J. Cooper wieder aufgenommen, verbessert und als genau empfohlen. De Koninck (Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 78) hat durch zahlreiche Versuche nachgewiesen, dass diese Methode zu falschen Resultaten führt, was auch schon von anderen Chemikern festgestellt worden war. — [2]) Gasanal. Meth., 3. Aufl., S. 143 (1900).

durch die Form des Gefässes *a*. Dasselbe besteht aus einem cylindrischen Glaskörper, welcher am Boden einen halsförmigen Ansatz besitzt, durch welchen man bei umgekehrtem Apparate den festen Körper durch eine im Fusse des Gestelles befindliche Durchbohrung einführt. Der Hals wird am besten durch ein zugeschmolzenes Glasrohr und ein über dieses geschobenes Stück Gummischlauch verschlossen. Die Füllung der Pipette mit dem flüssigen Reagens wird in der S. 5 beschriebenen Weise ausgeführt.

Das Kupfer wird in Form von kleinen Röllchen von Drahtnetz angewandt, mit welchen man das Gefäss *a* ganz anfüllt; dieselben bieten eine sehr grosse Oberfläche, welche aber vor der Einfüllung durch Eintauchen in Salpetersäure von Unreinigkeiten (Fett etc.) zu befreien ist. Der analytische Wirkungswerth der Lösung ist 6 (vergl. S. 9), und eine vollständige Absorption des Sauerstoffs wird nach fünf Minuten erreicht, wobei man die Pipette wegen der grossen Oberfläche, welche die auf dem Drahtnetz vertheilte Lösung bietet, nicht zu schütteln braucht.

Vor dem Pyrogallat hat dieses Reagens den Vorzug viel grösserer Absorptionsfähigkeit, sowie der ungeschwächten Wirksamkeit bei niedrigen Temperaturen. In letzterer Hinsicht übertrifft es auch den Phosphor (s. weiter unten). Da aber die ammoniakalische Kupferlösung auch Kohlenoxyd absorbirt, so können die häufig vorkommenden Gasgemenge, welche letzteres Gas enthalten, nicht mit diesem Reagens auf Sauerstoff untersucht werden. Dasselbe gilt von Gemengen, welche Aethylen, Acetylen oder Kohlendioxyd enthalten.

Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor.

Ein sehr bequemes Absorptionsmittel für Sauerstoff bildet mit Wasser benetzter weisser Phosphor in der von O. Lindemann [1]) eingeführten Form von 2 bis 3 mm dicken Stangen [2]). Mit diesen Stangen füllt man das mit Wasser beschickte Absorptionsgefäss einer einfachen Gaspipette möglichst voll an. Die hierzu dienende Gaspipette (Fig. 6) unterscheidet sich von der in Fig. 5 dargestellten dadurch, dass das Kugelpaar *c*, *d*, und damit der Wasserverschluss fehlt, welcher hier unnöthig ist.

Sobald das aus der Gasbürette in die Pipette eingeführte sauerstoffhaltige Gas das Wasser um den Phosphor verdrängt, beginnt die

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. **18**, 158 (1879). — [2]) In dieser Form wird der Phosphor zu dem besagten Zweck jetzt von den Chemikalienhandlungen verkauft. — Zur Darstellung schmelzt man den Phosphor, mit Wasser bedeckt, in einem Probirrohr bei etwa 50° im Wasserbade, taucht eine 2 bis 3 mm weite, nach unten sich etwas conisch erweiternde Glasröhre ein, zieht die Röhre, oben mit dem Finger verschlossen, heraus und bringt sie schnell in ein Glas mit kaltem Wasser. Die erstarrte Phosphorstange ist leicht aus dem Glase zu entfernen, da dieselbe beim Erkalten ihr Volumen vermindert.

Oxydation des Phosphors unter Bildung weisser Nebel von phosphoriger Säure und, falls man die Absorption im Dunkeln vornimmt, unter lebhaftem Leuchten. An dem Verschwinden der Lichterscheinung und der weissen Nebel erkennt man das Ende der Absorption, welche höchstens drei Minuten in Anspruch nimmt und sich bei ruhig stehender Pipette vollzieht. Sollte aber auch das Gas beim Zurückmessen noch weisse Nebel enthalten, so wird hierdurch doch kein Fehler bedingt, da die geringe Tension der phosphorigen Säure vernachlässigt werden kann. Der Phosphor wird durch das jedesmalige Abspülen mit dem Sperrwasser bei der Operation selbst von den löslichen Oxydationsproducten befreit und kann jahrelang benutzt werden, während man die allmählich immer concentrirter werdende Lösung von phosphoriger Säure und Phosphorsäure von Zeit zu Zeit durch frisches Wasser ersetzen kann. Da Phosphor, unter Wasser aufbewahrt und dem Tageslicht ausgesetzt, sich allmählich roth färbt und dadurch an leichter Oxydationsfähigkeit verliert, so muss die Pipette, so lange sie nicht gebraucht wird, mit einem schwarzen Pappkasten bedeckt aufbewahrt werden.

Fig. 6.

Bemerkungen zu der Absorption des Sauerstoffs durch Phosphor.

Die Bestimmung des Sauerstoffs durch Phosphor ist, was Bequemlichkeit und Sicherheit anlangt, unstreitig die beste unter den vorhin beschriebenen Methoden; leider wird die Anwendbarkeit derselben durch einige Umstände beschränkt. Zunächst ist zu beachten, dass die Absorption in der oben erwähnten Schnelligkeit nur bei einer Temperatur von etwa 20° verläuft, bei 14° dagegen viel mehr Zeit beansprucht und bei 7° kaum mehr stattfindet. Dieser Uebelstand lässt sich aber durch Arbeiten in entsprechend geheizten Räumen vermeiden.

Störender wirkt schon die bekannte Eigenschaft des Phosphors, in reinem Sauerstoff unter dem Druck der Atmosphäre nicht oxydirt zu

werden, was sich an dem Ausbleiben des Leuchtens im Dunkeln zu erkennen giebt. Das Leuchten beginnt erst, wenn der Druck auf etwa 75 Proc. des atmosphärischen Druckes vermindert wird. Da nun dieses Hülfsmittel beim Gebrauch der Hempel'schen Pipette nicht zur Anwendung kommen kann, so bleibt für den Fall, dass man z. B. den in Bomben comprimirten Sauerstoff zu untersuchen hat, nichts übrig, als denselben durch Zumischen eines gleichen Volumens Stickstoff in der Bürette zu verdünnen. Diesen Stickstoff kann man leicht einer anderen Phosphorpipette, in welche man atmophärische Luft eingeführt hat, entnehmen. Durch die Verdünnung mit einem anderen Gase wird dasselbe bezweckt, was durch Druckverminderung erreicht wird, indem der Sauerstoff sich in dem Gasgemenge ebenfalls unter einem geringeren Druck (Partialdruck, S. 25) befindet und somit auf den Phosphor einwirken kann.

Fig. 7.

Gänzlich unbrauchbar aber wird die Methode, wenn der Sauerstoff mit gewissen Gasen wie Aethylen und anderen Kohlenwasserstoffen, Phosphorwasserstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxyd, den Oxyden des Stickstoffs, Ammoniak, vermischt ist, und zwar genügt schon $^1/_{400}$ Vol. Aethylen oder $^1/_{1000}$ Vol. Phosphorwasserstoff, um die Reaction zu verhindern. Zur Sauerstoffbestimmung im Leuchtgas muss man dasselbe vorher durch rauchende Schwefelsäure waschen. Zur Analyse der Luft, von Verbrennungsgasen (also kohlendioxydhaltigen Gasen) und von Kammergasen bei der Schwefelsäurefabrikation eignet sich der Phosphor vorzüglich, und zu letzterem Zwecke wurde die Methode von Lindemann ursprünglich bestimmt und bewährt befunden. In diesem Falle reinigt man das Gas vorher von salpetriger Säure durch Waschen mit concentrirter Schwefelsäure (vergl. den Abschnitt Stickstofftrioxyd).

Der von Lindemann für die Sauerstoffbestimmung mittelst Phosphor construirte Apparat hat im wesentlichen die Einrichtung des in Fig. 7 abgebildeten, welcher die von Cl. Winkler modificirte, in der Technik gebräuchliche Form darstellt. Der Phosphor befindet sich in dem Glasgefäss B, welches mit seinem verlängerten unteren Theil

in Wasser taucht und sich oben mittelst eines horizontalen Capillarrohres an die Gasbürette *a* anschliesst. Letztere communicirt unten durch einen Gummischlauch mit der als Saug- und Niveaugefäss dienenden Flasche *C*. Die Bürette *A* fasst vom Dreiwegehahn über der Kugel bis zum untersten Theilstrich genau 100 ccm, ist aber nur in ihrem cylindrischen Theile in 0,1 ccm eingetheilt. Der Dreiwegehahn trägt an der Verlängerung seines Schlüssels ein Stück Gummischlauch mit aufgesetztem Quetschhahn und vermittelt in einer Stellung die Verbindung zwischen *A* und *B*, während man durch zwei andere Stellungen, bei geöffnetem Quetschhahn, die Verbindung der äusseren Luft mit *A* bezw. *B* herstellen kann. Um den Apparat, nach Einfüllung der Phosphorstangen in *B*, zu benutzen, setzt man die Bürette *A* mit der äusseren Luft in Verbindung und füllt dieselbe durch Heben des Niveaugefässes *C* mit Wasser. Alsdann setzt man *A* mit *B* in Verbindung und saugt durch Senken des Gefässes das Wasser in *B* in die Höhe, bis dasselbe das Capillarrohr ganz anfüllt. Hierauf wird die Verbindung zwischen *A* und *B* unterbrochen, *A* wieder wie vorhin ganz mit Wasser gefüllt und das den Quetschhahn tragende Schlauchstück mit dem Raum verbunden, welcher das zu untersuchende Gas enthält. Durch Senken von *C* saugt man die Bürette voll Gas, entfernt das Schlauchstück vom Dreiwegehahn und stösst das Gas durch Heben von *C* wieder aus, eine Operation, welche man mehrmals wiederholt, um sicher zu sein, dass das in die Bürette gesaugte Gas eine richtige Probe des zu untersuchenden Gemenges bildet. Das genaue Abmessen von 100 ccm geschieht in ähnlicher Weise, wie S. 6 beschrieben wurde. Darauf führt man das Gas in das Absorptionsgefäss *B* über und verfährt im übrigen nach S. 6 und 12 ff.

An dem ursprünglichen Apparate von Lindemann befindet sich, anstatt des Dreiwegehahns, ein durch Schlauchstück und Quetschhahn verschliessbares Zweigrohr in der Mitte des Capillarrohres. Diese Einrichtung erfordert aber einen Glashahn in dem unteren verengten Theile von *B*. Ausserdem trägt der Gummischlauch, zum genaueren Einstellen des Gasvolumens, einen Quetschhahn gleich unterhalb der Bürette.

Eine Methode zur directen Bestimmung des Sauerstoffs in Gasmengen durch Titration wird weiter unten beschrieben (vergl. das Register).

Specielle Methoden.

Handelt es sich um **sehr scharfe Bestimmung von Sauerstoff in Gasgemengen**, welche keine brennbaren Gase enthalten, so bietet die von Ph. von Jolly[1]) angewandte Methode, ausgeführt in

[1]) Ann. d. Phys. u. Chem., N. F., 6, 537 (1879).

dem von U. Kreusler [1]) verbesserten Apparate, die höchste Gewähr für überhaupt zu erreichende Genauigkeit. v. Jolly führt das Gasgemenge, z. B. Luft, in ein vorher luftleer gemachtes Glasgefäss, in welchem sich eine Kupferspirale befindet, welche, durch den galvanischen Strom zum Glühen gebracht, den Sauerstoff bindet. Das Eigenthümliche der Messung besteht darin, dass nicht die verschiedenen Volumen der angewandten Luft und des nach der Verbrennung zurückbleibenden Gasrestes unter constantem Druck, sondern die verschiedenen Drücke des vor und nach der Verbrennung im Glasgefäss enthaltenen Gases bei constantem Volumen bestimmt werden, in ähnlicher Weise, wie man Temperaturbestimmungen mittelst des Luftthermometers macht.

Bezeichnet man das Volumen des vor der Verbrennung unter dem Druck P im Glasgefässe enthaltenen Gases mit 100, so muss man den Druck des Gasrestes nach der Verbrennung auf p verkleinern, damit der Gasrest wieder das Volumen 100 einnimmt. Das Volumen des Gasrestes würde auf x zurückgehen, wenn man den Anfangsdruck P wieder herstellte. Wendet man das Mariotte'sche Gesetz, nach welchem sich die Volumen umgekehrt verhalten wie die Drücke, auf den Gasrest an, so verhält sich $100 : x = P : p$, woraus $x = \frac{p}{P} 100$. Diese Zahl giebt also direct den Gasrest in Volumprocenten vom ursprünglichen Gemisch an; der Procentgehalt an Sauerstoff ist demnach $100 - x$.

Die zu ermittelnden Daten sind demnach nur die Höhen zweier Quecksilbersäulen, welche mit grösserer Genauigkeit gemessen werden können als Volumen, abgesehen davon, dass zur Messung der letzteren ausserdem Druckablesungen erforderlich sind.

Der von Kreusler modificirte Apparat (Fig. 8), wie er für die Bestimmung des Sauerstoffs in der atmosphärischen Luft bestimmt ist, setzt sich der Hauptsache nach zusammen aus dem Glasgefässe E, dem sogen. Kupfereudiometer, in welchem der Sauerstoff durch den glühenden Kupferdraht gebunden wird, und dem damit in Verbindung zu setzenden Quecksilberbarometer bB, welches zum Messen des jeweilig in E herrschenden Druckes dient. Dieses Manometer wird gebildet durch ein Heberbarometer, dessen längerer Schenkel BB also oben (durch Hahn h''') geschlossen und so lang ist, dass sich über dem Quecksilber der leere Raum bilden kann.

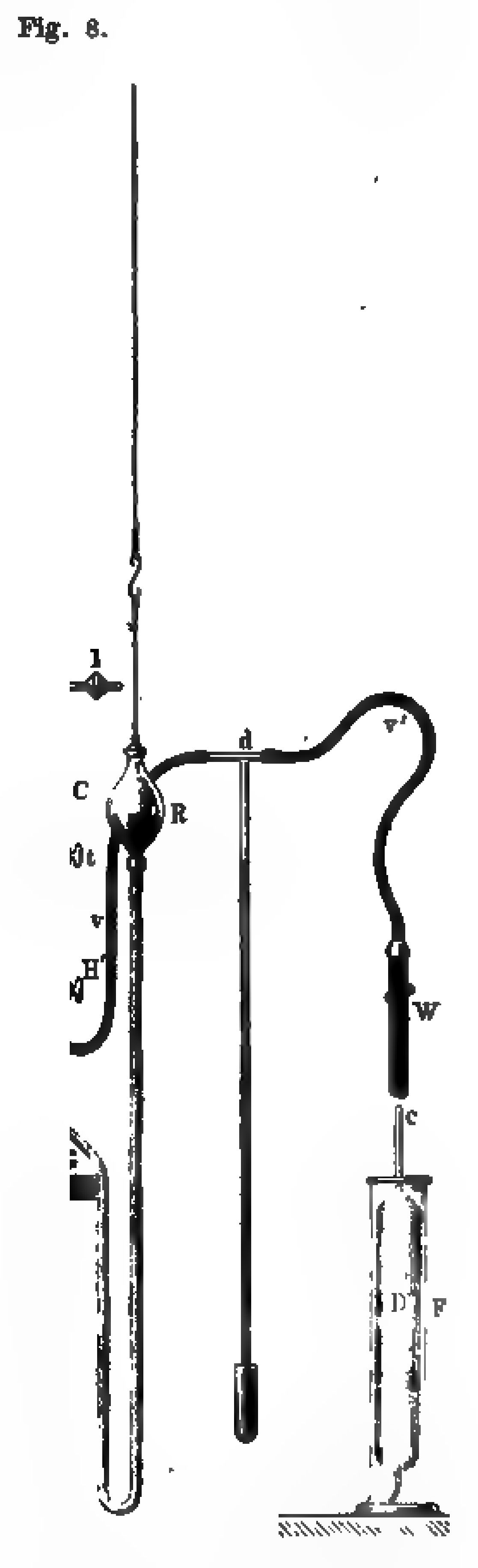
Es soll nun gezeigt werden 1) wie mit Hülfe dieses Manometers der Druck im Gefässe E gemessen wird, 2) wie das Manometer, dessen Füllung der Experimentirende selbst zu besorgen hat, mit Quecksilber beschickt wird, und 3) wie eine Sauerstoffbestimmung auszuführen ist.

---

[1]) Landwirthschaftl. Jahrbücher **14**, 333 (1889).

Denkt man sich das Gefäss E mittelst des Capillarrohres a (aus Stahl) und des Dreiwegehahnes H (Stellung II) nur in Verbindung mit dem Manometer bB, bei geschlossenem Hahn h, so steht das durch die

Fig. 8.



Quecksilberkuppe im Schenkel b begrenzte Gasvolumen unter einem Quecksilberdruck, welcher durch die Differenz der Quecksilbersäulen in b und in B gemessen wird. Dieser Druck ist, da B oben geschlossen

ist, unabhängig vom äusseren Atmosphärendruck. Zur Einstellung eines beliebigen, aber gleichbleibenden Gasvolumens in *Eab* dient eine im Rohre *b* unterhalb des Hahnes *H* angeschmolzene Glasspitze, und man kann die Einstellung des Quecksilbers auf diese Spitze dadurch bewirken, dass man das Druckgefäss *R* hebt und den Hahn *h* vorsichtig öffnet, bis das Quecksilber die Spitze berührt. Entzieht man jetzt dem Gasgemische in *E* durch das glühende Kupfer den Sauerstoff, so erhält das Quecksilber in *b* die Tendenz, in die Höhe zu steigen, weil das Volumen des Gases sich vermindert. Nach dem Princip des Apparates will man jedoch das ursprüngliche Volumen beibehalten, was nur dadurch geschehen kann, dass man aus dem Manometer so lange Quecksilber ablässt, bis die Quecksilberkuppe in *b* ihre Anfangsstellung an der Glasspitze wieder eingenommen hat. Das Ablassen des Quecksilbers kann durch Senken des Druckgefässes *R* und Oeffnen des Hahnes *h* bewirkt werden. Die Differenz der Quecksilbersäulen in *b* und in *B* giebt also jetzt den verminderten Druck des Gases, welches in *Eab* dasselbe Volumen wie vor der Verbrennung einnimmt, an. Zur bequemen Messung des Quecksilberdruckes wird der Apparat, wie weiter unten beschrieben ist, so eingestellt, dass der Nullpunkt der hinter der Quecksilbersäule *BB* befindlichen Scala in einer Horizontalebene mit der Glasspitze im Schenkel *b* liegt.

Bei der Füllung des Heberbarometers *bB* sind folgende Punkte zu berücksichtigen: Die Einstellung des Nullpunktes an der Scala von *B* auf die Glasspitze in *b*, ferner die Austrocknung des Heberrohres *bB* und endlich die Füllung desselben mit luftfreiem Quecksilber. Die Einstellung des Scalennullpunktes wird dadurch ermöglicht, dass der Messingrahmen, welcher die aus dünnem Spiegelglas mit Millimetereintheilung versehene Scala trägt, zwischen den Führungen *pp* und *p'p'* mit sanfter Reibung auf und ab verschiebbar ist und unten auf einer Stellschraube *S* ruht, deren definitive Stellung durch eine Gegenmutter gesichert werden kann. Die genau senkrechte Stellung der Scala, auf die es vor allem ankommt, kann durch die beiden in den Führungen angebrachten Schraubenpaare bewirkt werden. Man beginnt damit, an dem noch von Quecksilber freien Apparate die Hähne *h' h'' h'''* und *l* zu öffnen und dem Dreiwegehahn *H* die Stellung III zu geben, wodurch beide Schenkel des Barometers mit der äusseren Luft in Verbindung gesetzt sind. Füllt man nun Quecksilber in das Druckgefäss *R* ein und öffnet langsam den Hahn *h*, so steigt das Quecksilber in den Schenkeln *b* und *B* gleichmässig empor. Man schliesst den Hahn *h*, wenn das Quecksilber die Glasspitze in *b* noch nicht ganz erreicht hat. Zur genauen Einstellung auf die Spitze bedient man sich der Schraubenquetschhähne *Qq*, welche auf den die Schenkel des Barometers verbindenden Kautschukschlauch aufgesetzt sind und von welchen der eine behufs schnellerer Wirkung plattenförmig verbreitert ist. Sobald das Quecksilber die Glasspitze berührt, schliesst

man, um jede Erschütterung des Verbindungsschlauches unmöglich zu machen, auch den Hahn h', stellt alsdann den Nullpunkt der Scala mittelst der Schraube S auf die Quecksilberkuppe in B ein und fixirt die Stellung der Schraube S durch Anziehen der Gegenmutter. Damit ist die Richtigkeit des Nullpunktes gesichert.

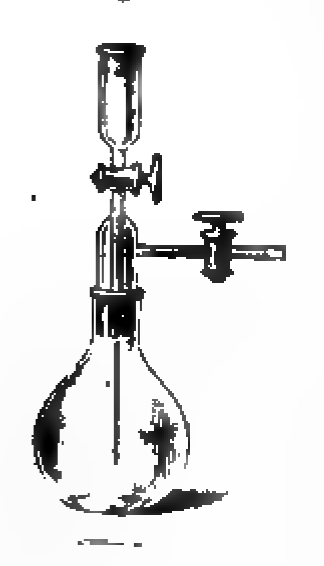
Zur Austrocknung des Heberbarometers lässt man das Quecksilber durch die geöffneten Hähne h, h' in das Reservoir R zurückfliessen, entleert letzteres und steckt auf dasselbe ein Chlorcalciumrohr. Danach schliesst man h' und saugt bei T längere Zeit Luft durch das Rohr- und Hahnsystem $R\,h\,B\,h'''$. Zur Austrocknung von b verschliesst man zunächst den Gummischlauch dicht unter dem Gefässe R durch eine Schraubenklemme, schliesst h und befestigt das Chlorcalciumrohr vor dem Hahn l. Durch fortgesetztes Saugen bei T wird bei geöffneten Hähnen l, H (Stellung I) und h' der Schenkel b ausgetrocknet, wonach l geschlossen wird, und man kann nunmehr zur Füllung des Barometers mit luftfreiem Quecksilber schreiten.

Zu diesem Zweck schliesst man h' (R ist schon geschlossen, wie erwähnt), verbindet T mit einer Quecksilberluftpumpe und macht, bei geöffneten Hähnen h und h''', das Rohrsystem $R\,h\,B$ luftleer. Sobald dieses erreicht ist, öffnet man allmählich den Quetschhahn unter R und lässt trockenes Quecksilber, mit welchem man inzwischen das Gefäss R gefüllt hatte, in den Schlauch und das Rohr B treten, so lange, bis dasselbe durch den Hahn h''' in den Trichter T steigt, wozu nöthigenfalls das Gefäss R zu heben ist. Alsdann werden die Hähne h''' und h geschlossen, h' und l geöffnet, das Quecksilber tritt in den Schenkel b ein und der Apparat bildet nunmehr ein gewöhnliches Heberbarometer.

Wie das Barometer als Manometer zum Messen des im Eudiometergefäss E herrschenden Druckes zu benutzen ist, wurde schon S. 17 im allgemeinen gezeigt. Es sind nur noch die dabei nöthigen Vorsichtsmaassregeln zu erwähnen. Da nämlich der im Gefässe E herrschende Druck in der Regel geringer ist als der atmosphärische Druck, wie weiter unten sich ergeben wird, so muss verhindert werden, dass das Quecksilber im kurzen Schenkel b über die Glasspitze hinaus und in das Gefäss E tritt. Zu diesem Zweck dient der Hahn h''. Gesetzt, dieser Hahn sei geschlossen und es befinde sich im Gefässe E, dem Rohr a und über dem Quecksilber in b, bei der Stellung II des Hahnes H, ein unter niedrigem Drucke stehendes Gas, dessen Volumen auf das durch die Glasspitze bestimmte gebracht und dessen Druck alsdann gemessen werden soll. Man schliesst h', öffnet h, senkt das Gefäss R so lange, bis das Quecksilber in B sicher etwas tiefer steht, als dem zu messenden Drucke entsprechen würde, und schliesst den Hahn h. Durch vorsichtiges Oeffnen von h' und h'' überzeugt man sich, ob man den Druck genügend vermindert hat, d. h. ob

das Quecksilber unterhalb der Glasspitze steht. Ist dieses der Fall, so hebt man das Gefäss *R* wieder auf mittlere Höhe, lässt durch vorsichtiges Oeffnen von *h* das Quecksilber bis nahe an die Glasspitze steigen und bewirkt die genaue Einstellung mit Hülfe der Quetschhähne *Q* und *q*, wie S. 18 beschrieben wurde. Nachdem die Ablesung an der Scala gemacht worden, führt man durch die vorhin beschriebenen Manipulationen das Quecksilber in *b* wieder in einige Entfernung unterhalb der Spitze zurück.

Fig. 9.



Es bleibt nun noch die eigentliche Operation im Eudiometer, und als derselben vorausgehend, die Probenahme und das Einfüllen der Probe in das Eudiometer zu besprechen.

Zum Auffangen von Luftproben, welche vor der Analyse nicht lange aufbewahrt werden, benutzt von Jolly[1]) Glasballons von der in Fig. 9 abgebildeten Form. Dieselben werden mit einigen Stückchen Aetzkali beschickt und luftleer gemacht. Am Orte der Probenahme braucht man nur einen der beiden Hähne zu öffnen und nach dem Einströmen der Luft wieder zu schliessen.

Fig. 10.

Sollen die Proben längere Zeit aufbewahrt werden, so benutzt man nach Kreusler besser Einschmelzröhren von der in Fig. 10 abgebildeten Form. An den Glaskörper *D* sind an beiden Seiten Röhren von nicht zu geringer Wandstärke angeschmolzen. Der untere Ansatz wird zu einer etwas gekrümmten Spitze ausgezogen. Der Durchmesser des oberen Rohres wird an zwei Stellen *b* und *c* etwas verjüngt, um später leicht zugeschmolzen werden zu können. Man verbindet das offene Ende *a* mit der Quecksilberluftpumpe, evacuirt das Gefäss und schmelzt bei *b* ab. Soll die Probe eingefüllt werden, so bricht man die zugeschmolzene Spitze bei *b* ab, verschliesst dieselbe provisorisch mit Gummischlauch und Glasstab und schmelzt sofort bei *c* ab.

Um nun die in einem Kreusler'schen Probegefässe enthaltene Luft in das Eudiometer überzuführen, bringt man das Rohr in einen mit Quecksilber gefüllten Glascylinder *F* (Fig. 8) und bricht durch leichtes Aufstossen auf den Boden des Cylinders die gekrümmte Spitze ab, wonach man das Rohr durch eine Klemmvorrichtung am oberen Ansatzrohre fasst und in dem Cylinder niederhält. Nachdem man die Spitze *c* durch einen Feilstrich angeritzt hat, schiebt man den Kaut-

[1]) loc. cit. S. 530.

schukschlauch *W* über dieselbe und sichert den luftdichten Verschluss durch Umbinden des Schlauches und Verkitten (S. 46) der Dichtungsstelle. An den Kautschukschlauch *W* schliesst sich ein dünnes Bleirohr *v'*, an dieses ein Glasrohr *d*, von welchem sich ein unten offenes Glasrohr von Barometerlänge abzweigt, dann folgt wieder ein Bleirohr *v*, welches die Verbindung mit dem zum Befreien der Luft von Kohlendioxyd und Wasserdampf bestimmten Rohre *C* vermittelt. Das Rohr *C*, durch ein (nicht gezeichnetes) Stativ getragen, wird durch den Hahn *t* in zwei Hälften getheilt, von denen die untere mit Stückchen von porösem Baryumhydroxyd, zum Absorbiren des Kohlendioxyds, gefüllt ist, während die obere Hälfte mit Schwefelsäure getränkten Bimsstein zum Trocknen der Luft enthält. Der Hahn *t* hat den Zweck, die beiden Abtheilungen des Rohres, so lange der Apparat nicht gebraucht wird, von einander abzusperren, um das Baryumhydroxyd, welches nur bei einem gewissen mittleren Wassergehalte Kohlendioxyd energisch absorbirt, vor dem Austrocknen durch die Schwefelsäure zu bewahren und dadurch gleichzeitig eine vorzeitige Verdünnung der Schwefelsäure zu verhüten. Der Hahn *H'* besitzt ausser einer geraden Durchbohrung eine solche, mittelst deren die äussere Luft durch das Rohr *f* entweder mit *C* oder mit *v* in Verbindung gesetzt werden kann. Das Rohr *C* mündet in das mit dem Hahn *l* versehene Glasrohr, und letzteres steht mittelst des Bleirohres *or* mit dem kurzen Schenkel *b* des Manometers in Verbindung.

Zur Ueberführung der Luft aus dem Proberohre *D* in das Eudiometer muss letzteres, sowie die ganze vorher beschriebene Rohrleitung luftleer gemacht werden. Es geschieht dies dadurch, dass man die Quecksilberluftpumpe bei *l* anschliesst und dieselbe in Betrieb setzt, nachdem man das bei *d* abgezweigte Barometerrohr in ein mit Quecksilber gefülltes Gefäss hat tauchen lassen, den Hahn *h''* geschlossen und dem Hahn *H* die Stellung III gegeben hat.

Nach hergestellter Luftleere schliesst man den Hahn *l* und dreht einen auf dem Verbindungsschlauche *W* sitzenden Schraubenquetschhahn fest zu. Darauf bricht man die Spitze *c* des Proberohres innerhalb des Kautschukschlauches ab und lässt durch vorsichtiges Lüften von *W* die Luft langsam überströmen, während man für genügendes Nachfüllen von Quecksilber in *F* sorgt. Die Schnelligkeit, mit welcher die Luft überströmt, erkennt man an der Schnelligkeit, mit welcher das Quecksilber im Rohre *d* fällt. Dieselbe muss eine sehr mässige sein, damit die Austrocknung durch das Rohr *C* gesichert ist. Nachdem sich die Luft durch das ganze System gleichmässig vertheilt hat, giebt man dem Hahn *H* die Stellung II, durch welche das Eudiometer mit dem Manometer verbunden wird, und erkennt an der Höhe der Quecksilbersäule im Rohre *d* den Druck, unter welchem das Gas im Eudiometer steht. Dieser Druck hängt von dem Verhältnisse des Inhaltes des Gefässes *D* zu dem Inhalte des Eudiometers plus dem ganzen

Rohrsysteme ab; ist derselbe, wie es in der Regel der Fall sein wird, kleiner als der Atmosphärendruck, so giebt die Barometerprobe *d* den gewünschten, S. 19 erwähnten Anhalt über die Verdünnung, welche man der Luft im Eudiometer mittelst des Gefässes *R* vor der Ablesung des Druckes geben muss, um das Quecksilber im Schenkel *b* unterhalb der Spitze zu halten.

Es folgt endlich die Druckmessung und die Verbrennung, welcher hier noch die Beschreibung des Eudiometers vorhergehen muss.

Das Glasgefäss *E* von 250 ccm Inhalt ist unten durch eine starke, gut aufgeschliffene, durch Fett zu dichtende Glasplatte geschlossen, welche ausserdem durch eine Bügelverschraubung gegen den Rand des Gefässes *E* fest angedrückt wird. Durch die Platte gehen die beiden Polschrauben, luftdicht eingekittet, hindurch. Letztere setzen sich im Inneren des Gefässes in zwei 3 mm starke Drähte fort, deren Enden zwei kleine Klemmschrauben zum Einschalten der Kupferspirale tragen. Die Spirale wird hergestellt, indem man einen etwa 60 cm langen, 0,5 mm dicken Kupferdraht auf ein Glasrohr von 1 cm Durchmesser derart aufrollt, dass sich die Windungen berühren. Eine Spirale von den angegebenen Dimensionen wird durch eine Bunsen'sche Batterie von drei Elementen oder eine andere Stromquelle zum Glühen gebracht. Benutzt man den Strom von Accumulatoren, so muss der Kupferdraht dicker gewählt werden, um nicht durchzuschmelzen. Derselbe hält dann auch zwei bis drei Analysen aus, ohne erneuert zu werden, ohne also das Oeffnen des Eudiometers nöthig zu machen. Kreusler hat, zur Erlangung ganz übereinstimmender Zahlen, es für durchaus nothwendig gefunden, in das Eudiometergefäss ein in einem Drahtkörbchen befindliches Stück Aetzkali einzubringen. Dasselbe dient zur vollständigen Austrocknung der Luft.

Was nun die Druckmessung betrifft, so muss dieselbe selbstredend vor und nach der Verbrennung bei derselben Temperatur des Gases geschehen, und hierzu eignet sich am besten die Temperatur von 0°, welche man durch Umgeben des Eudiometers mit gestossenem Eis erzielt. Man benutzt hierzu einen aus zwei Hälften bestehenden Blechcylinder (Fig. 11), welcher leicht zusammenzusetzen und zu entfernen ist.

Fig. 11.

Nachdem das Eudiometer in der S. 21 beschriebenen Weise mit Luft gefüllt ist, kühlt man dieselbe mit Eis auf 0° ab, bewirkt, sobald keine Contraction am Manometer mehr zu beobachten ist, die genaue Einstellung der Quecksilberkuppe auf die Glasspitze (nach S. 19) und liest den Druck ab. Alsdann wird Hahn *h''* geschlossen, der Eisbehälter entfernt und die Kupferspirale in Glühhitze versetzt, welche etwa 10 Minuten unterhalten wird. Man lässt erkalten, wobei das gebildete Kupferoxyd sich zum grössten Theile abblättert, und glüht von neuem.

Sobald nach mehrmaliger Wiederholung dieser Operationen keine Druckabnahme am Manometer mehr zu beobachten ist, ist alles Sauerstoffgas entfernt. Nach Kreusler genügt eine sechsmalige, bei wiederholtem Gebrauch des nämlichen Drahtes eine siebenmalige Wiederholung der Glühoperation. Man umgiebt das Gefäss wieder mit Eis und liest den Druck, wie vorhin beschrieben, ab. Eine vollständige Abkühlung erfordert ein 60 Minuten andauerndes Verweilen im Eise. Vor dem Einstellen des Volumens auf die Glasspitze ist aus dem S. 19 angegebenen Grunde die Quecksilbersäule im Barometerschenkel B um etwa ein Fünftel der ursprünglichen Höhe zu verkürzen, da ein Fünftel des Gases bei der Oxydation des Kupfers verschwunden ist.

Dass der Procentgehalt des untersuchten Gases an zurückbleibendem Gase (also bei der Luft, an Stickstoff [1]) sich einfach durch Multiplication des Quotienten der beiden Druckablesungen mit 100 ergiebt, wurde S. 16 erörtert. Der procentische Sauerstoffgehalt wird also durch das an 100 fehlende Volumen ausgedrückt.

Als Vorsichtsmaassregeln, welche sich auf die eigentliche Operation mit dem Eudiometer beziehen, sind nach Kreusler noch folgende zu erwähnen. Es empfiehlt sich, die Spirale aus vorher (zur Entfernung von Fett) geglühtem Kupferdraht herzustellen, wobei durch die Operation des Aufwickelns die Oxydschicht fast völlig wieder entfernt wird. Diese Spirale wird dann in dem zur Analyse fertiggestellten und evacuirten Eudiometergefässe nochmals kurze Zeit ausgeglüht. Während des Erkaltens lässt man trockene Luft zutreten und evacuirt dann zum zweiten Male endgültig, wonach man die zu analysirende Luft langsam durch das Trockenrohr C einströmen lässt.

Es ist begreiflich, dass während des Glühens der Kupferspirale ein Theil der Luft, welcher sich im schädlichen Raume des Eudiometers, d. h. im Capillarrohre a und über dem Quecksilber im Schenkel b befindet, der absorbirenden Wirkung des Kupfers sich entzieht. Um diesen schädlichen Raum so klein wie möglich zu machen, hält man, wie S. 22 erwähnt, während des Glühens der Spirale den Hahn h'' geschlossen, dehnt nach Unterbrechung des Stromes die Luft möglichst aus und treibt sie nach dem Erkalten für die nächste Glühoperation wieder zurück. Auf diese Weise gelingt es, den schädlichen Raum möglichst bald mit Luft, welche mit dem glühenden Kupfer schon in Berührung war, auszuspülen.

Während der Glühoperation taucht man den Hals des Eudiometergefässes E sammt Polschrauben und Leitungsdrähten in Wasser, um ein Undichtwerden der Verschlussstelle zu verhindern.

Um eine Erwärmung des Quecksilbers im Manometer zu verhüten, welche eine Reduction der Quecksilbersäule nöthig machen

---

[1]) Bei gewöhnlichen Analysen wird der Gehalt der Luft an Argon nicht berücksichtigt.

würde, stellt man zwischen Eudiometer und Manometer einen Schirm auf. Die Temperaturschwankungen betragen dann meist nur Bruchtheile eines Grades, und die entsprechende Correction für die Länge der Quecksilbersäule übersteigt selten 0,1 mm. Das zur Beobachtung der Temperatur dienende Thermometer *M* ist auf dem Gestell neben dem Manometer angebracht, und das Gefäss desselben taucht in Quecksilber, welches sich am Boden einer Glasröhre vom Kaliber des Manometers befindet. Ein Thermometer mit freiliegendem Gefässe würde in seinen Angaben der wirklichen Temperatur des Barometers zu sehr vorauseilen.

Eine fernere Correction, welche bei vergleichenden Bestimmungen gut vernachlässigt werden kann, leitet sich aus der Volumvermehrung des Kupferdrahtes her und beträgt im Durchschnitt 0,1 mm, um welche Grösse der nach der Verbrennung gemessene Druck zu vermindern ist. Das Protokoll einer Sauerstoffbestimmung in der Luft würde sich beispielsweise folgendermaassen gestalten:

Nummer des Versuchs	Vor und		nach der Entziehung des Sauerstoffs				Procentischer Stickstoffbetrag $= \frac{p}{P} 100$
	Manometerstand		Manometerstand		desgl. reducirt auf Anfangstemperatur	desgl. mit Correction für Volumzunahme des Kupfers	
	P mm	°C.	mm	°C.	mm	*p* mm	
62	711,75	17,4	562,90	17,6	562,88	562,78	79,070

Zu bemerken ist, dass Kreusler nach der beschriebenen Methode den Sauerstoffgehalt der atmosphärischen Luft in einer bis dahin nicht erreichten Genauigkeit bestimmt und nur Schwankungen gefunden hat, welche 0,1 Proc. Sauerstoff nicht übersteigen.

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Für die Praxis kommt hier der Sauerstoff in betracht, welchen das Wasser neben Stickstoff aus der Luft aufnimmt, und es ist vor allem zur Prüfung der Methoden wichtig, die quantitativen Verhältnisse zu kennen, unter welchen sich Luft bezw. der Sauerstoff derselben im Wasser löst, da man als Controlsubstanz nur eine Wasserprobe nehmen kann, deren Luft- bezw. Sauerstoffgehalt von vornherein bekannt ist. Wie für alle Gase, nimmt die Löslichkeit der Luft in Wasser mit steigender Temperatur ab. Die Luft folgt ferner dem Gesetze von Henry-Dalton, d. h. das gelöste Gesammtvolumen steht in geradem Verhältnisse zu dem Drucke, unter welchem die Luft steht,

die Volumen der einzelnen Bestandtheile aber hängen von deren partiellem Drucke ab[1]. . . .

Da nun die Zusammensetzung der Luft als constant angenommen werden kann, der partielle Druck von Sauerstoff und Stickstoff also ebenfalls constant ist, so fragt es sich, ob die vom Wasser bei verschiedenen Temperaturen aufgelöste Luft immer denselben Sauerstoffgehalt in Volumprocenten zeigt oder nicht. Nach Bunsen ist dies der Fall; nach seinen Versuchen besteht die in Wasser aufgelöste Luft durchschnittlich aus 34,91 Proc. Sauerstoff und 65,09 Proc. Stickstoff[2], so dass man also mit Hülfe der Zahl 34,91 und den für die verschiedenen Temperaturgrade bestimmten Absorptionscoëfficienten der Luft das jeweilige in Wasser enthaltene Sauerstoffvolumen berechnen kann. Will man z. B. das in 1 Liter Wasser bei 15° gelöste Sauerstoffvolumen berechnen, so sucht man in der von Bunsen aufgestellten Tabelle den Absorptionscoëfficienten für Luft, welcher bei 15° 0,01795 ist (d. h. 1 Liter Wasser enthält bei 15° und 760 mm Druck ein Volumen Luft, welches bei 0° und 760 mm gleich 17,95 ccm ist) und setzt die Proportion an:

$$100 : 34,91 = 17,95 : x, \text{ woraus sich ergiebt } x = 6,27 \text{ ccm O}.$$

Neuere Versuche haben jedoch ergeben, dass erstens das Verhältniss von Sauerstoff zu Stickstoff bei den verschiedenen Temperaturen (es kommen hier nur niedrige Temperaturgrade von 0 bis 30° in betracht) nicht constant ist, sondern dass der Sauerstoffgehalt mit steigender Temperatur abnimmt. Nach L. W. Winkler enthält die gelöste Luft:

---

[1]) Der partielle Druck (oder Partialdruck) des Sauerstoffs und Stickstoffs in der Luft ergiebt sich aus der Volumzusammensetzung der Luft. Da 1 Vol. aus 0,2096 Vol. O und 0,7904 Vol. N besteht, so ist der partielle Druck des Sauerstoffs in Atmosphären ausgedrückt 0,2096, und der des Stickstoffs gleich 0,7904 Atm. Wird nun Wasser mit Luft geschüttelt, so löst 1 Vol. Wasser (welches nach Bunsen von reinem Sauerstoff bei 0° und 1 Atm. Druck 0,04114 Vol. aufnimmt) nur 0,04114 . 0,2096 Vol. O, während das gelöste Volumen Stickstoff (welches bei 0° und 1 Atm. Druck 0,02035 Vol. beträgt) sich zu 0,02035 . 0,7904 berechnet. Bezüglich des Gehalts an Argon vergl. die Fussnote S. 23.

[2]) Durch Rechnung ergeben sich diese Werthe aus dem unter [1]) angeführten in folgender Weise:

0,04114 . 0,2096 =	0.008623 Vol. O	gelöst in 1 Vol. Wasser
0,02035 . 0,7904 =	0,016085 Vol. N	„ „ „ „
	0,024708 Vol. O + N	gelöst in 1 Vol. Wasser.

Aus diesen Zahlen berechnet man die procentische Zusammensetzung der gelösten Luft mit Hülfe der Proportionen:

$$0,02471 : 0,008623 = 100 : x, \text{ woraus } x = 34,89 \text{ Vol. O},$$
$$0,02471 : 0,016085 = 100 : x, \text{ woraus } x = 65,09 \text{ Vol. N},$$

Zahlen, welche gut mit den im Text angeführten, durch directe Bestimmung erhaltenen übereinstimmen.

bei 0° . . . 35,1 Proc. Sauerstoff, bei 20° . . . 34,3 Proc. Sauerstoff
„ 10° . . . 34,8 „ „ „ 25° . . . 33,7 „ „

während nach Pettersson und Sondén[1]) der Sauerstoffgehalt zwischen 0° und 14° von 33,88 auf 33,24 Proc. sinkt.

Zweitens wurde von mehreren Forschern, welche nach verschiedenen Methoden arbeiteten, übereinstimmend gefunden, dass die von Bunsen für verschiedene Temperaturen aufgestellten Absorptionscoëfficienten für Luft bedeutend zu niedrig sind.

Die von L. W. Winkler nach seiner weiter unten beschriebenen Titrirmethode gefundenen und durch gasvolumetrische Bestimmungen von demselben controlirten Sauerstoffvolumen, welche 1 Liter Wasser bei verschiedenen Temperaturen aufnimmt, sind in nachstehender Tabelle zusammengestellt mit den aus den Bunsen'schen Coëfficienten nach obigem Beispiele berechneten Volumen:

Temperatur	Absorptionscoëfficienten der Luft für Wasser nach Bunsen	1 Liter Wasser löst bei 760 mm Druck ccm Sauerstoff	
		nach Bunsen berechnet	nach L. W. Winkler
0	0,024 71	8,63	10,19
1	0,024 06	8,39	9,91
2	0,023 45	8,19	9,64
3	0,022 87	7,98	9,39
4	0,022 37	7,81	9,14
5	0,021 79	7,61	8,91
6	0,021 28	7,43	8,68
7	0,020 80	7,26	8,47
8	0,020 34	7,10	8,26
9	0,019 92	6,95	8,06
10	0,019 53	6,82	7,87
11	0,019 16	6,69	7,69
12	0,018 82	6,57	7,52
13	0,018 51	6,46	7,35
14	0,018 22	6,36	7,19
15	0,017 95	6,27	7,04
16	0,017 71	6,18	6,89
17	0,017 50	6,11	6,75
18	0,017 32	6,05	6,61
19	0,017 17	5,99	6,48
20	0,017 04	5,95	6,36
21	—	—	6,23
22	—	—	6,11
23	—	—	6,00
24	—	—	5,89
25	—	—	5,78
26	—	—	5,67
27	—	—	5,56
28	—	—	5,46
29	—	—	5,36
30	—	—	5,25

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1439 (1889).

Obschon die Winkler'schen Zahlen von anderen Autoren bestätigt und als die richtigen zu betrachten sind, werden vielfach noch die Bunsen'schen Werthe den Berechnungen zu grunde gelegt.

Die Methoden, welche zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs dienen, sind entweder gasometrische oder titrimetrische. Die gasometrischen Methoden setzen voraus, dass man den gelösten Sauerstoff aus dem Wasser austreibt, wonach man die S. 4 ff. beschriebenen Methoden zur Bestimmung benutzen kann. Bei den verschiedenen titrimetrischen Verfahren werden die den Sauerstoff aufnehmenden Reagentien direct mit dem Wasser zusammengebracht.

Gasvolumetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Zur Austreibung des gelösten Sauerstoffs durch einfaches Kochen des Wassers bedient man sich des von E. Reichardt[1]) angegebenen, von Preusse und Tiemann[2]) modificirten Apparates (Fig. 12), dessen Zusammensetzung leicht aus der Figur und aus der Beschreibung der Handhabung verständlich ist.

Fig. 12.

Die Kolben *A* und *B* haben jeder ungefähr 1 Liter Inhalt, das als Gassammler dienende Gefäss *C* ist 35 mm weit und 300 mm lang, und ist am oberen Ende zu einer leicht gebogenen Spitze, welche ein Schlauchstück nebst Quetschhahn trägt, ausgezogen. Das Rohr *a* schneidet mit der unteren Fläche des Kautschukstopfens ab, das Rohr *c* ragt etwa 80 mm, das Rohr *d* nur wenig über dem Kautschukstopfen

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 11, 271 (1872). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1768 (1879).

in *C* empor. Rohr *e* geht bis in die Nähe des Bodens von *B* hinab, und Rohr *f* schneidet mit der unteren Fläche des Kautschukstopfens ab.

Der Kolben *A*, dessen Inhalt ausgemessen wurde, ist zum Auskochen des zu untersuchenden Wassers bestimmt, und die ausgetriebenen Gase sollen in *C* über verdünnter Natronlauge (zur Absorption des Kohlendioxyds) aufgefangen werden. Bevor aber das Auskochen geschehen kann, ist es nöthig, die Röhre *bc* und den Gassammler mit vollständig luftfreier Natronlauge zu füllen, und hierzu dient der Kolben *B*.

Man füllt den Kolben *B* bis über die Hälfte mit etwa 5 procentiger, kurz vorher ausgekochter Natronlauge, zieht das Rohr *a* aus dem Schlauchstück heraus und bläst durch den Schlauch *x* Luft in den Kolben *B*, bis der Gassammler *C* und das Rohr *cb* ganz mit Lauge gefüllt sind, worauf man *g* und das Ende von *b* mit Quetschhähnen verschliesst.

Es muss nun noch die Sperrflüssigkeit im ganzen Apparate von Luft befreit werden. Zu diesem Zweck füllt man den Kolben *A* bis zum Rande mit destillirtem Wasser und setzt den Stopfen ein, wobei das Rohr *a* sich mit Wasser füllt. Nachdem man *a* mit *b* verbunden und den Quetschhahn vom Schlauchstücke entfernt hat, erhitzt man den Inhalt von *B* zu gelindem, den von *A* zu starkem Sieden, wodurch die in *A* und *C* absorbirte Luft ausgetrieben wird und sich in *C* sammelt, woraus man sie von Zeit zu Zeit durch Oeffnen des Quetschhahnes *g* und durch Einblasen von Luft in den Schlauch *x* austreibt. Sobald sich in *C* keine Luft mehr ansammelt, was man daran erkennt, dass die Spitze von *C* bei schwachem Abkühlen sich ganz mit Flüssigkeit anfüllt, unterbricht man das Kochen in *A* und setzt zwischen *a* und *b* den Quetschhahn auf, während man, um das Eintreten von Luft in den Apparat zu verhindern, das Kochen in *B* unterhält. Schliesslich entfernt man den Kolben *A* sammt dem Rohre *a*, entleert denselben und kann nun zur Ausführung eines Versuches schreiten.

Der erkaltete Kolben *A* wird mit dem zu untersuchenden Wasser ganz angefüllt, der Stopfen aufgesetzt, so dass sich das Rohr *a* mit Wasser füllt, und die Verbindung mit *b* hergestellt, ohne ein Luftbläschen mit einzuschliessen. Man entfernt den Quetschhahn zwischen *a* und *b*, erhitzt das Wasser in *A* zum schwachen Sieden und achtet darauf, dass das in *C* sich ansammelnde Gemisch von Gasen und Dämpfen die Flüssigkeit aus diesem Gefässe nie weiter als bis zur Hälfte verdrängt, damit keine Gasbläschen durch das Verbindungsrohr *de* verloren gehen können. Man muss also, wenn nöthig, die Dämpfe durch Abkühlen sich theilweise verdichten lassen. Durch die Ausdehnung des Wassers in *A* wird eine geringe Menge desselben in die Röhre *b* getrieben, durch das bei *a* sich ansammelnde Gas von dem kochenden Wasser getrennt und nachher durch die Dämpfe in das Sammelgefäss *C* getrieben. Hat die Flüssigkeit im Gefässe *C* aber

nahezu 100°, so giebt das übergetriebene Wasser beim Durchstreichen durch den langen aufsteigenden Theil des Rohres *c* die Luft ab.

Nach etwa 20 Minuten langem Kochen entfernt man die Flamme unter dem Kolben *A*, worauf die Dämpfe sich in *A* und *C* verdichten und die Flüssigkeit aus *B* nach *C* und *A* zurücksteigt. Bleibt hiernach in *A* eine Gasblase zurück, so bringt man das Wasser in *A* von neuem ins Kochen und beobachtet nach erneutem Abkühlen, ob der Gasrest übergetrieben ist. Füllt sich der Kolben *A* vollständig mit Flüssigkeit, so ist der Versuch beendet.

Zur Ueberführung des Gases aus *C* in die Messbürette verbindet man letztere mit dem Schlauchstück *g* durch eine mit Wasser gefüllte enge Glasröhre und treibt durch Einblasen von Luft in den Schlauch *x* das Gas über. Die Bestimmung des Sauerstoffs erfolgt alsdann nach einer der auf S. 4 bis 12 beschriebenen Methoden.

Einen einfachen Apparat zum Austreiben des Sauerstoffs aus Wasser unter Benutzung des Vacuums hat A. Florence[1]) construirt. Der Rundkolben *A* (Fig. 13), dessen Capacität bestimmt worden ist, wird an Ort und Stelle der Füllung mit einem Kautschukstopfen verschlossen, der einen Dreiwegehahn *B* trägt. Letzterer wird zur Ausführung des Versuches einerseits mittelst eines Kautschukstopfens mit der Bürette *C*, und anderseits mittelst eines meterlangen, starken Kautschukschlauches mit dem Niveaurohr *D* verbunden, welches mit Quecksilber gefüllt ist. Man stellt durch den Dreiwegehahn die Verbindung zwischen *C* und *D* her, öffnet den einfachen Hahn *E* und füllt die Bürette mit Quecksilber. Danach schliesst man *E*, bildet durch Senken von *D* das Vacuum in der Bürette und verbindet durch entsprechendes Drehen des Hahnes *B* die Bürette mit dem Kolben. Die gelöste Luft beginnt sofort zu entweichen, und ein gelindes Erwärmen des Kolbeninhaltes genügt, um die letzten Spuren von Gas in die Bürette zu treiben. Sobald keine Gasblasen mehr aufsteigen, schliesst man die Bürette gegen den Kolben ab und verbindet sie mit dem Gefässe *D*. Darauf führt man, zur Absorption des Kohlendioxyds, durch den Hahn *E* etwas Kalilauge unter Vermeidung von Luftblasen in die Bürette ein, giesst auf das Quecksilber in *D* eine Schicht Kalilauge von derselben Höhe wie in der Bürette,

Fig. 13.

[1]) Rép. de Pharm. [3] 9, 385 (1897).

hebt D, bis die Quecksilberoberflächen in gleicher Höhe stehen, und liest das Gasvolumen ab. Nach Notirung des Barometerstandes und der Temperatur führt man die Luft in eine Absorptionspipette über und bestimmt den Sauerstoff durch Differenz.

Die Benutzung der Absorptionspipette führt jedenfalls zu genaueren Resultaten als die Absorption des Sauerstoffs durch alkalische Pyrogallussäurelösung in der Bürette selbst, wie Florence vorschlägt. Zu letzterem Zwecke ist die Bürette über dem Hahn E mit einem kleinen Trichter, an Stelle des Capillarrohres versehen. Der Apparat gestattet ein schnelles Arbeiten, auf welches Florence Gewicht legt, weil die im Wasser enthaltenen Bacterien durch ihre Lebensthätigkeit einen Theil des Sauerstoffs in Kohlendioxyd überführen.

F. C. G. Müller[1]) hat einen leicht transportabeln Apparat zur gasvolumetrischen Bestimmung des Sauerstoffs construirt, welcher unter dem Namen Tenax zur Untersuchung des Flusswassers vielfach angewandt wird. Die dem Apparate zu grunde liegende Idee besteht darin, die Gase durch Kochen des Wassers auszutreiben und in einer auf den Kochkolben gesteckten Messbürette, welche mit Petroleum gefüllt ist, aufzufangen. Nach dem Messen des Gesammtgasvolumens wird der Sauerstoff absorbirt und der Stickstoff zurückgemessen.

In Fig. 14 ist N der Kochkolben, auf welchem mittelst Kautschukstopfen das S-förmige Rohr DBA befestigt wird. Von diesem Rohre zweigt sich oberhalb B die kleine Messbürette E ab, deren oberes Ende durch den Hahnstopfen F verschlossen ist. Letzterer ist eingerichtet wie die Glasstopfen an den bekannten U-förmigen Natronkalkröhrchen, und gestattet daher die capillare Verbindung P mit dem Absorptionsrohr K herzustellen oder aufzuheben. Das untere Ende des Rohres BD ist von einem Kühler, und die Bürette E von einem Kühlbecher umgeben.

Nachdem das mit dem schwach alkalisch gemachten Wasser gefüllte 100 ccm-Kölbchen N an das Rohr DBA angesteckt worden, giesst man durch die Kugel A so lange Petroleum in das Rohr, bis die Flüssigkeit in der Bürette E bis an die Mündung der Verbindungscapillare gestiegen ist, wonach der Stopfen F derart eingesetzt wird, dass er die Capillare verschliesst.

Das Wasser wird mit grosser Flamme zum Sieden gebracht und dann 10 Minuten lang mit kleiner Flamme ausgekocht, wobei die Gase sich in der Bürette E ansammeln, während das verdrängte Petroleum in die Kugel A aufsteigt. Das Auskochen muss so lebhaft vor sich gehen, dass ein Dampfraum im Halse des Kölbchens entsteht, aber nicht zu stark, damit das Oel nicht über die kugelförmige Erweiterung C gedrängt wird. So oft letzteres eintreten will, nimmt man die Flamme fort, bis das Wasser aus CD zurückschnellt und den Dampf-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 253.

raum im Kolben ausfüllt. Diese Procedur wird gegen Ende des Auskochens unter allen Umständen einige Male ausgeführt, um auch die geringe in das Rohr DB gestiegene Wassermenge mit der Hauptmenge zu vermischen und zu entgasen. In der Mitte und gegen Ende des Auskochens erneuert man das Wasser des Kühlers durch Eingiessen von kaltem Wasser durch den Trichter J.

Fig. 14.

Nach beendigter Operation stellt man durch Ablassen von Petroleum durch den Hahn L die Flüssigkeit in der Bürette E und im Rohre A auf gleiches Niveau und liest das Volumen des Gases an der in $^1/_{10}$ ccm getheilten Bürette ab.

Um nun das Gas, behufs Absorption des Sauerstoffs, in die Röhre K überzutreiben, bringt man den Hahnstopfen F in die entsprechende Stellung und bläst durch den Kautschukschlauch vorsichtig Luft in die Kugel A, so dass das Petroleum nur eben durch den Hahn tritt. Sobald die Absorption des Sauerstoffs nach mehrmaligem Hin- und Hertreiben des Gases vollständig ist, liest man das Volumen des Stickstoffs ab.

Titrimetrische Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Die im vorigen Abschnitt besprochenen gasvolumetrischen Methoden erfordern eine umfangreiche Apparatur und werden deshalb vorzugsweise in den Fällen angewandt, wo es sich neben der Bestimmung des Sauerstoffs noch um diejenige der anderen im Wasser gelösten Gase, wie Methan (Sumpfgas), Stickstoff handelt. Kommt es nur auf die Ermittelung des Sauerstoffs an, so leisten die in neuerer Zeit vervollkommneten titrimetrischen Methoden mit meist einfacheren Apparaten denselben Dienst.

Fr. Mohr's Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs.

Diese Methode, welche früher vielfach angewandt, später aber durch genauere Verfahren ersetzt wurde, zeichnet sich durch ihre Einfachheit aus. Dieselbe beruht darauf, das Wasser mit einer gemessenen Menge von Eisenoxydulsalz zu versetzen und durch Zufügen von überschüssiger Kalilauge das Ferrohydroxyd abzuscheiden. Letzteres oxydirt sich durch den in Wasser gelösten Sauerstoff theilweise zu Ferrihydroxyd. Nachdem man durch starkes Ansäuern der Flüssigkeit den Eisenoxyduloxydniederschlag wieder in Lösung gebracht hat, titrirt man das nicht oxydirte Eisenoxydul mit Chamäleonlösung zurück und kann alsdann den zur Oxydation verwendeten Sauerstoff berechnen.

Das Wichtigste bei der ganzen Operation ist die Vermeidung einer Oxydation des Eisenoxyduls durch hinzutretenden atmosphärischen Sauerstoff, wenigstens so lange, als die Flüssigkeit alkalisch ist. L. Mutschler [1]) erreicht dieses durch folgende Anordnung.

Eine etwa 1 Liter fassende Flasche (Fig. 15) von starkem Glase, deren Hals 3 bis 3,5 cm weit ist, wird bis zu einer Marke am Halse, bis zu welcher man den Kautschukstopfen einzusetzen hat, ausgemessen. Die Reagentien werden in dünnwandige, zu feiner Spitze ausgezogene Glasröhrchen eingeschmolzen, und zwar enthält das Rohr *b* 5 bis 8 ccm ausgekochte Kalilauge, *c* wird mit einem genau gemessenen Volumen, etwa 30 bis 40 ccm, $^1/_{10}$-Normal-Ferroammoniumsulfatlösung angefüllt, und *d* enthält 15 bis 20 ccm 50 proc. Schwefelsäure. Ausserdem gehört zu der Beschickung eine Glas- oder Achatkugel *a*. Das Rohr *d* ist an einen Glasstab angeschmolzen, welcher durch die Mitte des Stopfens geht. Nachdem man das Gesammtvolumen Wasser, welches durch *a*, *b*, *c* und *d* verdrängt wird, bestimmt hat, füllt man die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser bis zum Rande an, lässt die Kugel nebst den Röhrchen *b* und *c* vorsichtig ein und setzt den mit dem Rohr *d* versehenen Stopfen, ohne eine Luftblase mit einzuschliessen, bis zur Marke in den Hals. Darauf zerbricht man durch leichtes Schütteln die Röhrchen *b* und *c* und vertheilt das gebildete Ferrohydroxyd durch vorsichtiges Neigen der Flasche. Diese Operation kann am Orte der Probenahme ausgeführt werden, während man das Zerbrechen des Schwefelsäureröhrchens *d* im Laboratorium vornehmen kann. Nachdem letzteres geschehen ist, lässt man die Flasche noch etwa eine Viertelstunde stehen, bis der Inhalt wasserklar geworden ist, spült als-

Fig. 15.

[1]) Zeitschr. f. Unters. Nahr.- u. Genussm. 2, 481 (1899).

dann die Lösung mit ausgekochtem Wasser in ein Becherglas und titrirt den Ueberschuss an Ferrosalz mit $^1/_{10}$-Normal-Chamäleon. Nach der Gleichung:

$$\underset{2.55,6}{2\,FeO} + \underset{15,88}{O} = Fe_2O_3,$$

entsprechen 55,6 Gew.-Thle. Fe 7,94 Gew.-Thln. O, und da eine $^1/_{10}$-Normal-Eisenoxydullösung (38,944 g $FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$ im Liter) 0,00556 g Fe in 1 ccm enthält, so entspricht jeder Cubikcentimeter oxydirter Eisenlösung 0,000794 g oder 0,5555 ccm Sauerstoff.

Da in den zugeschmolzenen Röhrchen die Reagentien, also namentlich die titrirte Eisenlösung, unverändert bleiben, und man daher eine grössere Anzahl Röhrchen zu gleicher Zeit füllen kann, so eignet sich die Methode besonders zur Ausführung von ganzen Reihen von Analysen, die man am Ort der Probenahme, wie erwähnt, einleiten kann.

Bemerkungen zu Mohr's Methode.

Die von Mutschler eingeführte Modification der Mohr'schen Methode, welche derselbe bei der Untersuchung des Aarewassers bei Bern [1]) in ausgedehntem Maasse benutzt hat, zeigt, dass das Princip der Methode von dem Genannten für richtig gehalten wird, und dass es nur darauf ankommt, den Versuch so zu leiten, dass additioneller Sauerstoff vollkommen ausgeschlossen wird.

Fig. 16.

Das Princip der Methode ist ferner mit Erfolg angewandt worden von Albert-Lévy und F. Marboutin, welche ihre Resultate durch später [2]) veröffentlichte weiter bestätigt haben. Letztere Autoren arbeiten, um den Zutritt der Luft zu vermeiden, in der von Albert-Lévy construirten Pipette (Fig. 16), und verfahren wie folgt [3]).

Die Pipette C, deren Inhalt (100 bis 110 ccm) genau bekannt ist, wird bei geöffneten Hähnen in das zu untersuchende Wasser

[1]) Forsch.-Ber. über Lebensm. etc. 3, 399 (1896). — [2]) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 19, 149 (1898). — [3]) Annuaire de l'observ. de Montsouris 1894, S. 310.

getaucht und ganz gefüllt. Nachdem man die Hähne geschlossen hat, befestigt man die Pipette, wie in der Figur angegeben, an ein Stativ und lässt die untere Oeffnung in ein Glas tauchen, in welchem sich 2 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 1) befinden. Dann giesst man in den Trichter *A* genau 2 ccm Kalilauge (1 : 10), öffnet den unteren Hahn *D* und darauf den oberen Hahn *B* und schliesst die Hähne so zeitig, dass keine Luft in die Pipette eindringen kann. Man spült und trocknet den Trichter aus und beschickt ihn mit genau 4 ccm Ferroammoniumsulfatlösung (s. unten), welche man in derselben Weise in die Pipette füllt wie die Kalilauge.

Bei dieser Operation kann leicht etwas Eisenlösung mit dem ausfliessenden Wasser entweichen; um hierbei keinen Verlust an Eisen zu erleiden, fängt man das ausfliessende Wasser in der untergestellten Säure *E* auf, so dass man dasselbe, da in der stark sauren Lösung keine Oxydation stattfindet, später mit der zu titrirenden Hauptlösung vereinigen kann. Das gebildete Ferrohydroxyd bindet den Sauerstoff nach Albert-Lévy fast augenblicklich, und die Hydroxyde fallen zu Boden. Um dieselben unter Luftabschluss zu lösen, giesst man 4 ccm Schwefelsäure (1 : 1) in den Trichter *A*, lässt den unteren Hahn geschlossen und öffnet den oberen, wobei die Säure, infolge ihrer grösseren Dichte, langsam in der Pipette zu Boden sinkt und die Eisenoxyde auflöst. Sobald die Lösung vollständig ist, giesst man den Inhalt der Pipette in einen Ballon, fügt die Säure aus dem Gefässe *E*, sowie das Wasser, mit welchem man den Apparat ausgespült hat, hinzu und titrirt das nicht oxydirte Eisenoxydul mit Kaliumpermanganat.

Man benutzt zweckmässig eine Eisenlösung mit 25 g Ferroammoniumsulfat im Liter und als Chamäleonlösung eine etwa fünfzigstelnormale, welche also 0,6279 g Kaliumpermanganat im Liter enthält. Der Titer der letzteren Lösung muss genau bestimmt werden (z. B. mit Oxalsäure). Ist die Lösung genau $\frac{n}{50}$, so entspricht 1 ccm derselben 0,0001588 g oder 0,1111 ccm O.

Mit Hülfe des titrirten Permanganats muss der Gesammtgehalt der angewandten Eisenlösung an Oxydul bei jedem Versuch bestimmt werden. Damit diese Titration möglichst unter denselben Versuchsbedingungen erfolgt wie die Sauerstofftitrirung, versetzt Albert-Lévy 100 ccm desselben Wassers, wie es zur Bestimmung benutzt wird, mit 2 ccm Kalilauge, 4 ccm Schwefelsäure und 4 ccm Ferroammoniumsulfatlösung, sämmtliche Reagentien von der oben angegebenen Concentration, und titrirt diese Lösung mit Permanganat. Dieses Verfahren gleicht auch den Fehler aus, welcher durch die Einwirkung etwaiger organischer Substanzen auf das Permanganat entstehen könnte. Wurden bei dieser Titration n ccm Permanganat verbraucht, und bei der ersten Titration n', und entspricht 1 ccm Chamäleon a ccm Sauerstoff, so enthält das untersuchte Volumen Wasser $(n-n')\,a$ ccm O. Es

ist zu beachten, dass das untersuchte Volumen gleich ist dem Inhalte der Pipette weniger 6 ccm, da letzteres Volumen Wasser durch die 2 ccm Lauge und die 4 ccm Eisenlösung verdrängt wurde.

Zu beachten ist, dass die Genannten die Eisenlösung zu dem alkalisch gemachten Wasser setzen, während nach der ursprünglichen Mohr'schen Methode zuerst die Eisenlösung und dann erst die Lauge hinzugefügt wurde. Die von den beiden Autoren beigebrachten Zahlen, welche dieselben mit den auf gasvolumetrischem Wege erhaltenen zusammenstellen (Bull. Par. loc. cit.), zeigen, dass weder die Zeitdauer noch die Temperatur einen Einfluss auf die Vollständigkeit der Sauerstoffabsorption durch das Ferrohydroxyd haben. Nach der ursprünglichen Arbeitsweise erforderte die vollständige Absorption etwa eine halbe Stunde Zeit und eine Temperatur von etwa 40°; nach Albert-Lévy und Marboutin dagegen weichen die nach einer halben Minute erhaltenen Resultate von denen nach 60 Minuten nicht ab, so dass diese Autoren die Reaction als eine augenblickliche bezeichnen.

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs nach Schützenberger und Risler.

Das Princip dieser Methode ist folgendes. Man giesst unter Luftabschluss in einen Ueberschuss von Indigweisslösung ein abgemessenes Volumen des sauerstoffhaltigen Wassers, wodurch eine dem Sauerstoffgehalte entsprechende Menge Indigweiss in Indigblau umgewandelt wird. Die blaue Lösung wird alsdann so lange mit einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium aus einer Bürette versetzt, bis die blaue Farbe verschwunden ist; da man vorher festgestellt hat, wie viel Cubikcentimeter Sauerstoff durch 1 ccm der Lösung des hydroschwefligsauren Natriums angezeigt werden, so ergiebt sich aus dem Volumen der verbrauchten Lösung des letzteren der Gehalt des Wassers an Sauerstoff. Anstatt also das reducirend wirkende hydroschwefligsaure Natrium direct auf das Wasser einwirken zu lassen, überträgt man zunächst den gelösten Sauerstoff auf das leicht oxydirbare Indigweiss und besitzt nun in der durch die Reduction des Indigblaus zu Indigweiss bewirkten Farbenveränderung eine leicht erkennbare Endreaction.

Zur Titrirung des hydroschwefligsauren Natriums lässt man die Lösung desselben bei Luftabschluss auf eine Kupferlösung von bekanntem Gehalt an Kupferoxyd wirken, welch letzteres dadurch zu Kupferoxydul reducirt wird; man benutzt hierzu eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat und erkennt das Ende der Reduction am Verschwinden der blauen Farbe der Lösung.

Der Reductionsvorgang lässt sich durch folgendes Schema darstellen:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,CuO = Cu_2O + Na_2SO_3 + SO_2.$$

Das Schwefeldioxyd verbindet sich mit dem Ammoniak zu Ammoniumsulfit.

Man benutzt zweckmässig eine Kupferlösung, von welcher 10 ccm genau 1 ccm oder 0,0014292 g Sauerstoff entsprechen. Der erforderliche Gehalt an Kupfer in 10 ccm Lösung ergiebt sich mit Hülfe der vorstehenden Gleichung aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} O & Cu & CuSO_4 + 5\,H_2O \\ 15{,}88 : 2.63{,}1 & \text{oder} & 2.247{,}85 = 0{,}001429 : x, \end{array}$$

woraus der Gehalt an Kupfervitriol ($CuSO_4 + 5\,H_2O$) in einem Liter zu 4,461 g (H = 1) gefunden wird. Man trocknet zerriebenen, chemisch reinen Kupfervitriol durch Pressen zwischen Filtrirpapier und löst 4,461 g des Salzes in etwa 100 ccm ausgekochtem Wasser auf. Nachdem man Ammoniak bis zur Wiederauflösung des entstehenden Niederschlages zugefügt hat, verdünnt man die tiefblaue Lösung mit ausgekochtem Wasser zu 1 Liter. Diese Lösung dient dem ganzen Verfahren als Urtiterflüssigkeit.

Die Lösung des hydroschwefligsauren Natriums ist wohl im Handel erhältlich, kann aber leicht nach folgendem Verfahren dargestellt werden [1]). Man schüttelt eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium ($NaHSO_3$) von etwa 1,25 spec. Gewicht in einer Stöpselflasche 5 bis 10 Minuten lang mit überschüssigem Zinkstaub und mässigt die dabei auftretende Erwärmung unter einem Wasserstrahl. Die erkaltete Lösung wird mit dem zehnfachen Volumen ausgekochten Wassers verdünnt und möglichst schnell vom Bodensatz in eine andere Stöpselflasche abgegossen. Alsdann fügt man Kalkmilch hinzu, bis die über dem gebildeten Niederschlage befindliche Lösung eine schwach alkalische Reaction zeigt, schüttelt um und lässt den Niederschlag sich absetzen. Die Flasche muss dabei vollständig mit Flüssigkeit gefüllt sein, weil die Lösung sich in alkalischem Zustande besonders leicht an der Luft oxydirt. Sobald die Lösung klar geworden ist, filtrirt man sie so schnell wie möglich durch ein Faltenfilter in kleine Flaschen, welche vollständig angefüllt und gut verschlossen aufbewahrt werden.

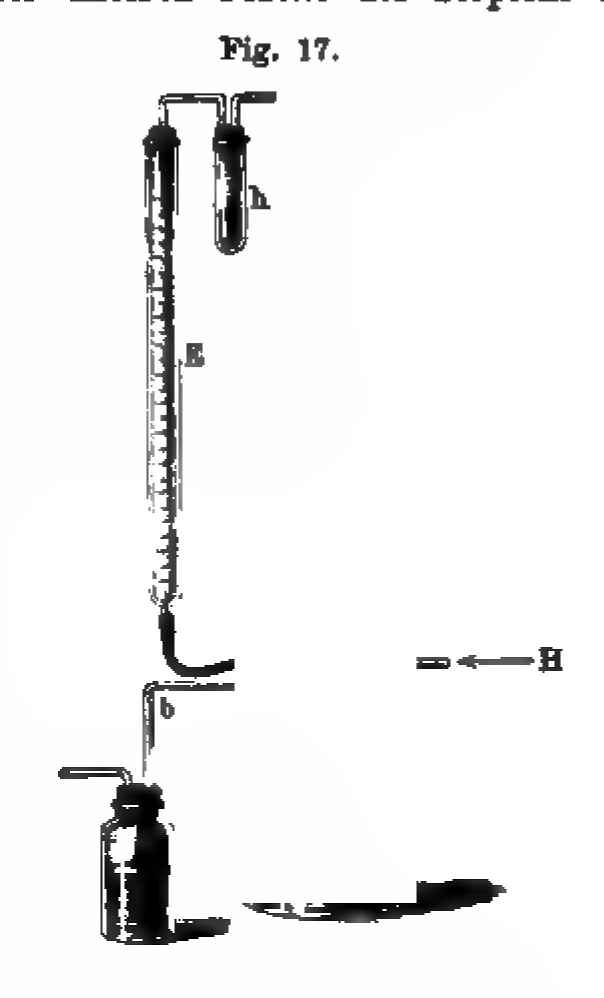
Die Lösung enthält ausser hydroschwefligsaurem Natrium noch die Sulfate, Sulfite und Thiosulfate von Natrium, Calcium und Zink, sowie überschüssiges Calciumhydroxyd. Alle diese Nebenbestandtheile jedoch verhalten sich beim Gebrauch der Lösung indifferent.

Es bleibt nun noch festzustellen, wie viel Cubikcentimeter Sauerstoff durch 1 ccm der so erhaltenen Lösung angezeigt werden. Hierzu bedient man sich der ammoniakalischen Kupferlösung, von welcher man ein abgemessenes Volumen, z. B. 10 oder 25 ccm, in eine etwa 200 ccm fassende, dreihalsige Woulfe'sche Flasche bringt (Fig. 17),

[1]) Die Badische Anilin- und Sodafabrik bringt neuerdings festes hydroschwefligsaures Natrium in den Handel.

deren Zuleitungsrohr *c*, unter Zwischenschaltung einer Waschflasche mit Natronlauge, mit einem Wasserstoffentwickler verbunden ist. Das Ableitungsrohr *b* schneidet mit der unteren Fläche des Stopfens ab und taucht in das Wasser einer kleinen Waschflasche zum Zweck des vollständigen Abschlusses der äusseren Luft. Durch den Stopfen des mittleren Flaschenhalses wird die an einem längeren Stück Kautschukschlauch befestigte Ausflussspitze der Bürette *E* gesteckt. Letztere enthält die zu titrirende Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium und ist am oberen Ende mit einem Schutzrohre *h* versehen, welches mit einer alkalischen Lösung von Pyrogallussäure gefüllt wird (vergl. S. 6).

Fig. 17.



Nachdem nun die Luft aus dem Apparate durch Wasserstoff verdrängt ist, lässt man unter Umschütteln der Flasche die Lösung aus der Bürette zutropfen, bis die Kupferlösung vollständig entfärbt ist. Der Abfluss der Bürette wird zweckmässig durch ein in den Gummischlauch gestecktes Stück Glasstab, die bekannte von Mohr angegebene Vorrichtung, regulirt.

Da die Entfärbung der blauen Kupferlösung allmählich vor sich geht, so kann die Erkennung der vollständigen Entfärbung für ungeübte Augen Schwierigkeiten haben. A. Bernthsen schlägt deshalb vor, in den mittleren Hals der Woulfe'schen Flasche nach der in Fig. 18 (S. 39) dargestellten Weise auch die Spitze der Bürette mit Indigblau einzuführen und aus dieser, sobald die Kupferlösung fast entfärbt ist, zwei bis drei Tropfen Indigblaulösung zuzusetzen, wodurch die Lösung schmutzig blau gefärbt wird und nun beim fortgesetzten Zufluss von hydroschwefligsaurem Natrium plötzlich und scharf in Hellgelb umschlägt.

Nachdem man auf die beschriebene Art das Verhältniss zwischen der Kupferlösung und der Lösung des hydroschwefligsauren Natriums festgestellt hat, verdünnt man letztere mit so viel ausgekochtem Wasser, dass etwa 5 ccm derselben zur Entfärbung von 10 ccm Kupferlösung erforderlich sind, und berechnet, wie viel Cubikcentimeter Sauerstoff durch 1 ccm hydroschwefligsaures Natrium angezeigt werden.

Zur Darstellung der Indigolösung zerreibt man 100 g indigblaudisulfonsaures Natrium (im Handel Indigotin genannt) mit Wasser, füllt zu 2 Litern auf und filtrirt die Lösung. Dieselbe braucht keine genau bestimmte Stärke zu besitzen, jedoch richtet man die Concentration so ein, dass die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium ungefähr gleiche Volumen der Kupferlösung und der Indigolösung entfärbt. Die Indigolösung kann etwas verdünnter sein als die Kupferlösung. Das Verhältniss der Indigolösung zur titrirten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium kann in dem Apparate Fig. 17 (S. 37) ermittelt werden. Versetzt man nämlich diese blaue Indigolösung mit hydroschwefligsaurem Natrium, so wird das indigblaudisulfonsaure Natrium zu indigweissdisulfonsaurem Natrium reducirt, die Lösung wird also farblos oder vielmehr hellgelb.

Bewirkt man diese Reduction, ohne einen Ueberschuss von hydroschwefligsaurem Natrium zuzusetzen, so besitzt man nun in der entfärbten Lösung die eingangs (S. 35) erwähnte Flüssigkeit, welche zur Uebertragung des im Wasser gelösten Sauerstoffs auf die titrirte Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium geeignet ist. In anbetracht der grossen Empfindlichkeit der entfärbten Indigolösung gegen Sauerstoff kann man diese Lösung nicht vorräthig halten und umfüllen, sondern bereitet sie bei jedem Versuche in der beschriebenen Weise und zwar in dem zur Sauerstoffbestimmung selbst dienenden Apparate (Fig. 18).

Zur Ausführung der Reductions- und Oxydationsprocesse dient die dreihalsige, etwa 1 Liter fassende Woulfe'sche Flasche *C*, welche sich in einer mit Wasser gefüllten Porcellanschale *D* über einem Brenner befindet. Die Verdrängung der Luft durch Wasserstoff wird durch das bis fast auf den Boden der Flasche gehende Rohr *c* und das Ableitungsrohr *g* (vergl. S. 37) bewirkt. Die Bürette *F* enthält die blaue Indigolösung, die Bürette *E* die Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium; beide fassen 60 bis 100 ccm, sind in $^1/_{10}$ ccm eingetheilt, und ihre Ausflussspitzen, an Kautschukschläuchen befestigt, um das Bewegen der Flasche *C* zu gestatten, gehen durch den Kautschukstopfen des mittleren Halses (vergl. S. 37). Das zu untersuchende Wasser wird mittelst des Hahntrichters *f* zugelassen. Der Stopfen des rechten Flaschenhalses trägt ausser der Einleitungsröhre *c* noch ein Thermometer *a*, sowie ein Heberrohr *b*.

Ausführung der Sauerstoffbestimmung.

Nachdem man den Wirkungswerth der nach S. 37 verdünnten Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium nochmals definitiv festgestellt hat (nach S. 36), bringt man die Ausflussspitze der Bürette *E* aus der Woulfe'schen Flasche (Fig. 17) in den mittleren Stopfen von *C*, füllt *C* mit warmem, ausgekochtem Wasser ganz an und entleert dasselbe bis auf etwa 250 ccm durch den Heber *b*, indem man gleich-

zeitig Wasserstoff nachströmen lässt. Alsdann lässt man 30 bis 40 ccm Indigolösung (S. 38) einlaufen, zieht das Zuleitungsrohr c bis eben über die Oberfläche der Lösung herauf und fährt mit Durchleiten des Wasserstoffs fort, während man das Wasser in der Porcellanschale D erhitzt, um die Lösung in der Flasche C auf etwa 45° zu bringen, eine Temperatur, welche während der ganzen Operation beizubehalten ist.

Nunmehr giebt man aus der Bürette E hydroschwefligsaures Natrium hinzu, bis die Indigolösung eben entfärbt ist, füllt durch Saugen am Trichter f das Trichterrohr bis unter den Glashahn mit der Lösung, schliesst den Hahn und überzeugt sich durch Umschwenken der Flasche C, ob noch Sauerstoff in derselben zugegen ist, was sich sofort durch Blaufärbung der Lösung zu erkennen geben würde. Tritt dieser Fall ein, so wird die Lösung durch Zugabe einiger Tropfen aus

der Bürette *E* aufs neue entfärbt und schliesslich der Stand der Lösung an der Bürette *E* abgelesen.

Man giesst jetzt 250 ccm des zu untersuchenden Wassers in den Trichter *f*, mässigt den Wasserstoffstrom und lässt das Wasser mit der Vorsicht in die Flasche einlaufen, dass keine Luft nachdringt. Das nach dem Schliessen des Hahnes im unteren Trichterrohre verbleibende Wasser wird durch etwas ausgekochtes Wasser in die Flasche gespült und schliesslich so viel hydroschwefligsaures Natrium aus der Bürette *E* unter Bewegen der Flasche *C* zulaufen gelassen, bis der ursprüngliche Farbenton der Lösung wieder hergestellt ist. Die verbrauchte Anzahl Cubikcentimeter hydroschwefligsaures Natrium, multiplicirt mit dem Titer der Lösung (S. 37), giebt das Volumen des in 250 ccm Wasser enthaltenen Sauerstoffs.

Bemerkungen zu Schützenberger-Risler's Methode der Sauerstoffbestimmung.

Die Lösung des hydroschwefligsauren Natriums ist, wie S. 36 erwähnt, sehr wenig haltbar; sie verändert sich nicht allein durch Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs, unter Bildung von saurem schwefligsaurem Natrium, sondern zerfällt, wenn sie alkalisch reagirt, auch bei Abschluss der Luft allmählich in Thiosulfat und Sulfit. Der Titer der Lösung muss daher häufig controlirt werden, was am besten nach jedem Auffüllen der Bürette von neuem geschieht. In der Bürette selbst hält sich die Lösung einige Tage lang unverändert unter dem Schutze des in Fig. 17 (S. 37) angegebenen Verschlusses. Jedoch ist es rathsam, die letzten 15 bis 20 ccm, welche als oberste Schicht der Einwirkung des Sauerstoffs am meisten ausgesetzt waren, zu verwerfen; desgleichen verwirft man den ganzen Inhalt einer der kleinen Vorrathsflaschen (S. 36), wenn von demselben bei der Titerstellung auf die Kupferlösung anstatt 5 ccm (vergl. S. 37), mehr als 6 ccm zur Reduction von 10 ccm der letzteren erforderlich sind.

Die Controle des Titers des hydroschwefligsauren Natriums kann auch in der Weise geschehen, dass man nach einmaligem Einstellen letzterer Lösung auf die Kupferlösung das Verhältniss zwischen der blauen Indigolösung und dem hydroschwefligsauren Natrium ermittelt. In diesem Falle kann die Controle des Titers mit Hülfe der Indigolösung im Apparate Fig. 18 (S. 39) vorgenommen werden.

Hat man eine Sauerstoffbestimmung im Wasser gemacht, so ist der Apparat leicht zu einem zweiten Versuche herzurichten. Man verstärkt zu diesem Zweck den Wasserstoffstrom und zieht den Inhalt der Flasche *C* mittelst des Hebers *b* ab, worauf man von neuem 250 ccm ausgekochtes Wasser durch den Trichter *f* einfüllt und weiter verfährt, wie S. 39 beschrieben wurde. Die erwähnte Bequemlichkeit, mit welcher bei einmal eingerichtetem Apparate eine ganze Reihe von Bestim-

mungen nach einander ausgeführt werden kann, ist ein Vorzug dieser Methode. Dagegen machen der complicirte Apparat und die umständlich herzustellenden Reagentien das Verfahren weniger geeignet, wenn es sich nur um wenige Versuche handelt; man wird alsdann dem Mohr'schen oder dem nachstehend beschriebenen Winkler'schen Verfahren den Vorzug geben.

Eine Fehlerquelle der Methode besteht in der Möglichkeit, dass ein Theil des gelösten Sauerstoffs, ehe derselbe an das Indigweiss gebunden ist, in die Wasserstoffatmosphäre der Flasche *C* diffundirt; dieser Fehler wird dadurch vermieden, dass man das Wasser durch den Trichter *f* unter die Oberfläche der Indigweisslösung eintreten lässt und von letzterer einen ziemlichen Ueberschuss anwendet, Umstände, welche bei Befolgung des Verfahrens in der nach Tiemann und Preusse [1]) oben gegebenen Beschreibung berücksichtigt wurden, sowie dadurch, dass man die Titration mit dem hydroschwefligsauren Natrium möglichst schnell ausführt.

Complicirtere Apparate zur genaueren Bestimmung wurden construirt von H. E. Roscoe und Jos. Lunt [2]), von M. A. Adams [3]), sowie von A. H. Gill [4]). Letzterer Autor befreit den Indigo durch Behandlung mit 90 procentigem Alkohol von Indigorubin, wodurch die Endreaction, deutlicher wird.

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs nach L. W. Winkler.

Versetzt man Wasser, welches Sauerstoff gelöst enthält, mit Natronlauge und einer Lösung von Manganochlorid, so wird aller Sauerstoff von dem ausgeschiedenen Manganohydroxyd, unter Bildung von Manganihydroxyd, gebunden:

$$2\,MnCl_2 + 4\,NaOH = Mn(OH)_2 + 4\,NaCl,$$
$$2\,Mn(OH)_2 + O + H_2O = 2\,Mn(OH)_3.$$

Fügt man nun zu der Flüssigkeit Jodkalium und säuert mit Salzsäure an, so scheidet das entstehende Manganichlorid eine seinem activen Chlorgehalt entsprechende Menge Jod aus, welche mit Natriumthiosulfat titrirt wird:

$$2\,Mn(OH)_3 + 6\,HCl = 2\,MnCl_3 + 6\,H_2O,$$
$$2\,MnCl_3 + 2\,KJ = 2\,MnCl_2 + 2\,KCl + J_2.$$

Die Menge des ausgeschiedenen Jods entspricht also, wie die Gleichungen zeigen, der Menge des vom Manganohydroxyd aufgenom-

---

[1]) Tiemann-Gärtner's Handb. 1895. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2717 (1889); die Abbildungen befinden sich in der Originalarbeit [Journ. of the chemical Society, London 1889, 55, I, 552]. — [3]) Chem. News 65, 79 (1892). — [4]) Journ. of anal. and appl. chemistry 6, 601 (1892).

menen Sauerstoffs. Auf diese Reactionen hat Winkler seine Methode gegründet.

Es ist von vornherein ersichtlich, dass die Methode ohne weiteres nur auf ein solches Wasser anwendbar ist, welches frei ist von Jod ausscheidenden Substanzen, also namentlich von salpetriger Säure. Die zunächst folgende Beschreibung des Verfahrens bezieht sich nur auf Wasser, welches dieser Bedingung entspricht.

Ebenso dürfen die Reagentien aus Jodkalium in saurer Lösung kein Jod ausscheiden; die Natronlauge darf also kein Nitrit, das Jodkalium kein Jodat, das Manganochlorid kein Ferrichlorid und die Salzsäure kein freies Chlor enthalten. Die Natronlauge wird am besten durch Auflösen von aus metallischem Natrium bereitetem Natriumhydroxyd erhalten. Man löst 10 g Jodkalium in 100 ccm 33 procentiger Natronlauge auf und prüft die Mischung, indem man eine Probe derselben mit Wasser verdünnt und auf Zusatz von Stärkelösung mit Schwefelsäure versetzt, wobei keine Blaufärbung eintreten darf. Die Manganochloridlösung wird erhalten durch Auflösen von 80 g krystallisirtem Manganochlorid ($MnCl_2 + 4H_2O$) in 100 ccm Wasser. Dieselbe darf aus einer Lösung von reinem Jodkalium, welche mit Stärkelösung versetzt und angesäuert ist, kein Jod ausscheiden [1].

Zur Vermischung des Wassers mit den Reagentien benutzt man Flaschen von etwa 250 ccm, deren Glasstöpsel gut eingeschliffen sind und deren Inhalt man entweder durch Ausmessen mit Wasser oder durch zwei Wägungen, einmal leer, das andere Mal mit destillirtem Wasser gefüllt, genau bestimmt hat.

Man füllt die Flasche mit dem zu untersuchenden Wasser bis zum Rande an und bringt sofort die Reagentien hinzu, indem man mittelst einer mit langem, engem Rohre versehenen kleinen Pipette zuerst 1 ccm der jodkaliumhaltigen Natronlauge, alsdann mittelst einer anderen Pipette 1 ccm Manganlösung am Boden der Flasche ausfliessen lässt. Die 2 ccm verdrängten Wassers werden später in Rechnung gezogen. Nachdem man den Stopfen mit der Vorsicht eingesetzt hat, dass keine Luftblase mit eingeschlossen wird, mischt man den Inhalt durch mehrmaliges Umwenden und lässt den dichten, flockigen Niederschlag sich absetzen. Zum raschen Absetzen ist es erforderlich, die flockige Beschaffenheit des Niederschlages zu bewahren, was man dadurch erreicht, dass man die Flasche einige Male heftig umwendet und dann sich

[1]) Ist man genöthigt, eisenhaltiges Manganchlorür zu reinigen, so löst man 200 g des Salzes in 500 ccm Wasser und kocht auf Zusatz von 1 g Soda einige Zeit lang, wobei alles Eisen als Ferrihydroxyd neben etwas Mangan ausfällt, welches man absetzen lässt. Man filtrirt schnell ab, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und dampft bis zur Krystallhaut ein. Das nach 24 Stunden auskrystallisirte Salz wird von der Mutterlauge durch Absaugen getrennt, mit etwas Wasser nachgewaschen und auf unglasirten Porcellantellern getrocknet.

selbst überlässt, während durch anhaltendes Schütteln der Niederschlag pulverig wird und sich dann sehr langsam zu Boden senkt. Wenn die Zeit nicht drängt und man eine möglichst vollständige Klärung der Lösung beabsichtigt, so taucht man die Flasche mit dem Stopfen nach abwärts in ein mit Wasser gefülltes Becherglas, kehrt das Ganze um und erzielt auf diese Weise einen vollständig luftdichten Verschluss (Fig. 19). Auf alle Fälle muss vor dem Oeffnen der Flasche wenigstens der obere Theil der Lösung klar sein, damit der nicht oxydirte Niederschlag von Manganohydroxyd nicht mit der Luft in Berührung kommt und nicht Theile des Manganihydroxyds beim nächst folgenden Schliessen der Flasche verloren gehen.

Fig. 19.

Man öffnet nun die Flasche und bringt, in ähnlicher Weise wie die anderen Reagentien, etwa 3 ccm reine rauchende Salzsäure in die Flüssigkeit, worauf man wieder rasch schliesst und einige Male umschwenkt, bis sich der Niederschlag vollkommen gelöst hat. Die bei diesem Schliessen austretende, durch die Salzsäure verdrängte Menge Wasser ist von keiner Bedeutung mehr, da der gesammte Sauerstoff des Wassers an Mangan gebunden sich befindet. Nachdem man die durch das ausgeschiedene Jod gelb gefärbte Lösung mit destillirtem Wasser in ein Becherglas gespült hat, titrirt man das Jod in gewohnter Weise, nach Zusatz von Stärkelösung mit Thiosulfat.

Als Thiosulfatlösung benutzt man eine solche, welche auf eine $^1/_{100}$-Normaljodlösung eingestellt ist, und hat alsdann folgende Rechnung auszuführen.

Nach den S. 41 angeführten Gleichungen entsprechen 2 Atome Jod 1 Atom Sauerstoff oder 125,9 g Jod entsprechen 7,94 g Sauerstoff.

Somit entspricht 1 ccm $^1/_{100}$-Normalthiosulfat, welchem 0,001259 g Jod äquivalent ist, 0,0000794 g Sauerstoff oder, da 1 Liter Sauerstoff bei 0° und 760 mm Druck 1,42923 g wiegt, so zeigt jeder Cubikcentimeter verbrauchter Thiosulfatlösung 0,05555 ccm Sauerstoff an.

Wurden n ccm Thiosulfat verbraucht und bezeichnet man das Volumen der Flasche mit V, das Volumen des in 1000 ccm Wasser gelösten Sauerstoffs mit A, so ergiebt sich aus der Proportion:

$$V - 2 : n . 0{,}05555 = 1000 : A,$$

$$A = \frac{n . 55{,}55}{V - 2}.$$

Die von V abzuziehende Zahl 2 bedeutet die zwei durch die Reagentien verdrängten Cubikcentimeter Wasser (vergl. S. 42).

Das Resultat giebt also das in 1 Liter des untersuchten Wassers gelöste Sauerstoffvolumen auf 0° und 760 mm Druck reducirt an.

Enthält ein Wasser bedeutendere Mengen Kohlensäure, so könnte der Fall eintreten, dass die zugesetzte Menge Natronlauge (1 ccm) vollständig oder zum grössten Theil in Carbonat verwandelt und somit Manganocarbonat anstatt Hydroxyd gefällt wird, welch ersteres den Sauerstoff nicht aufnimmt. Bei solchem Wasser setzt man daher die doppelte oder dreifache Menge der Reagentien hinzu.

L. W. Winkler hat nach vorstehender Methode die Absorptionscoëfficienten des Sauerstoffs für Wasser bestimmt und ist, wie bereits S. 26 hervorgehoben, dabei zu anderen Zahlen gelangt als Bunsen. Auf die betreffenden Arbeiten [1], in welchen alle für derartige Bestimmungen erforderlichen Cautelen berücksichtigt sind, kann hier nur hingewiesen werden.

G. Romijn [2] bedient sich ebenfalls des Manganochlorids zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs und benutzt dazu die in Fig. 16 (S. 33) abgebildete Pipette, in welche die Reagentien in ähnlicher Weise, wie dort angegeben, eingefüllt werden. Man giebt zuerst 1 ccm einer Mischung, welche 12 g Manganochlorid und 8,5 g Jodkalium auf 100 ccm enthält, hinzu, mischt und fügt auf die nämliche Weise nach einander je 1 ccm Seignettesalzlösung (spec. Gewicht 1,255) in 1 ccm Natronlauge (spec. Gewicht 1,105) hinzu. Nachdem man die Mischung 10 Minuten lang der Ruhe überlassen hat, säuert man mit 1 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,126) an, entleert den Inhalt der Pipette in ein Glas und titrirt das ausgeschiedene Jod. Da hier keine Differenztitrirung stattfindet, so fällt das S. 34 beschriebene Auffangen des ausfliessenden Wassers beim Zugeben der Reagentien fort. Vom Inhalt der Pipette sind 3 ccm bei der Berechnung abzuziehen.

Bestimmung des Sauerstoffs in Wasser, welches salpetrige Säure enthält, nach L. W. Winkler.

Bei der Anwendung der Winkler'schen Methode auf die Untersuchung natürlicher Wässer ist, wie S. 42 schon angedeutet wurde, die Gegenwart von salpetriger Säure von störendem Einfluss. Bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Jodwasserstoff wird nicht allein infolge dieser Reaction Jod ausgeschieden, sondern es bildet sich dabei auch Stickoxyd, welches Sauerstoff aus der Luft aufnehmen und somit zu einer weiteren Zersetzung des Jodwasserstoffs Anlass geben kann. In diesem Sinne, also die Jodausscheidung vermehrend, würde die

---

[1] Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 2843 (1888) und 22, 1764 (1889). — [2] Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 658.

Reaction der salpetrigen Säure auch bei der Winkler'schen Methode verlaufen, indem die salpetrige Säure beim Ansäuern der Flüssigkeit direct einen Theil des Jodkaliums zersetzen würde.

Man kann nun aber die Methode in der Art abändern, dass die salpetrige Säure, ehe sie zur Einwirkung auf das Jodkalium kommt, zu Salpetersäure oxydirt und somit unschädlich gemacht wird. Als energisches Oxydationsmittel, welches die salpetrige Säure quantitativ zu Salpetersäure oxydirt, kann das bei dem Verfahren gebildete Manganichlorid (vergl. S. 41) benutzt werden. Verfährt man nämlich in der Weise, dass man zu dem zu prüfenden Wasser zuerst Natronlauge (ohne Jodkaliumzusatz), alsdann Manganochlorid und hierauf Salzsäure setzt, so wird ein Theil des bei letzterem Zusatz gebildeten Manganichlorids dazu verwandt, die salpetrige Säure zu Salpetersäure zu oxydiren. Fügt man aber nun Jodkalium hinzu, so wird die ausgeschiedene Jodmenge geringer sein, als wenn keine salpetrige Säure vorhanden, also kein Manganichlorid zur Oxydation derselben verbraucht worden wäre. Die zu letzterer Reaction verbrauchte Menge Manganichlorid lässt sich auf folgende Weise bestimmen und kann dann als Correction in die Rechnung eingeführt werden.

Man stellt sich eine Manganichloridlösung her, indem man 1 ccm der Manganochloridlösung mit 500 ccm Wasser mischt, diese Lösung mit 1 ccm der 33 procentigen Natronlauge alkalisch macht, einige Male umschüttelt, den braunen, zum Theil aus Manganihydroxyd bestehenden Niederschlag auf einem kleinen Filter sammelt und darauf in concentrirter Salzsäure auflöst. Diese Lösung verdünnt man wieder auf 500 ccm und setzt je 100 ccm derselben zu 100 ccm destillirten Wassers und zu 100 ccm des zu prüfenden Wassers[1]). Nach 2 bis 3 Minuten fügt man zu jeder der beiden Mischungen einige Körnchen Jodkalium und bestimmt in beiden das ausgeschiedene Jod wie gewöhnlich. Da in dem zu prüfenden Wasser ein Theil des Manganichlorids zur Oxydation der salpetrigen Säure verwandt wurde, so wird die in dieser Probe gefundene Jodmenge kleiner sein als die im destillirten Wasser bestimmte, und die Differenz entspricht also dem durch die salpetrige Säure (in 100 ccm Wasser) reducirten Manganichlorid. Man berechnet die auf 100 ccm Wasser verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfat auf das Volumen der Flasche, in welcher man nun die Sauerstoffbestimmung macht.

Hierzu verfährt man ähnlich, wie S. 42 beschrieben wurde, mit dem Unterschiede, dass man 1 ccm 33 procentige Natronlauge zufügt, welcher kein Jodkalium zugesetzt wurde. Hierauf wird 1 ccm Manganochlorid auf den Boden der Flasche gebracht, geschüttelt und absetzen gelassen. Nach dem Ansäuern mit concentrirter Salzsäure

---

[1]) Tiemann-Gärtner's Handb. d. Unters. u. Beurth. d. Wässer (1895), S. 311.

setzt man einige Krystalle Jodkalium hinzu, wodurch das Auflösen des Manganniederschlages sehr befördert wird. Zuletzt wird mit Thiosulfat titrirt.

Infolge dieser Arbeitsweise wurde also, nach dem S. 45 Gesagten, in der angesäuerten Lösung die salpetrige Säure durch einen Theil des Manganichlorids oxydirt und demgemäss beim Zusatz des Jodkaliums eine entsprechende Menge Jod weniger ausgeschieden. Man muss daher zu dem verbrauchten Volumen Thiosulfat die oben für das Volumen der Flasche berechneten Cubikcentimeter Thiosulfat hinzuzählen.

Organische Substanzen, welche störend wirken könnten, werden ebenfalls nach diesem Verfahren durch das Manganichlorid oxydirt.

L. W. Winkler empfiehlt, das modificirte Verfahren stets anzuwenden, wenn 1 Liter Wasser mehr als 0,1 mg salpetrige Säure enthält.

Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen nach G. W. Chlopin[1]).

Das in vorstehender Methode von L. W. Winkler benutzte Princip der Sauerstoffbestimmung ist von Chlopin mit Erfolg auf die directe Bestimmung des Sauerstoffs in Gasgemengen, z. B. in atmosphärischer Luft, angewandt worden, in der Weise, dass man ein gemessenes Volumen Luft direct mit der Mischung von Mangansalz, Natronlauge und Jodkalium schüttelt und im übrigen verfährt wie L. W. Winkler.

Zur Probenahme der Luft benutzt man gewöhnliche Glasflaschen von etwa 150 ccm Inhalt mit eingeschliffenem Stöpsel, ersetzt aber die Glasstöpsel durch doppelt durchbohrte Kautschukstopfen. Durch die eine Oeffnung des Stopfens geht eine Glasröhre bis fast zum Boden der Flasche, während die durch die andere Oeffnung gehende Röhre mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet. Auf die äusseren Enden der Glasröhren sind 10 bis 15 cm lange Kautschukschläuche gesteckt, deren Berührungsstellen am Glase gut verschnürt und mit einem aus Wachs und Colophonium bestehenden Kitt abgedichtet sind. Da absolute Dichtheit ein Haupterforderniss des Apparates ist, so empfiehlt Chlopin, die Schläuche vorher in Fett durchzukochen. Auf die Schläuche werden Quetschhähne geschoben, deren Stelle bezeichnet wird; ebenso wird die Stelle am Flaschenhalse, bis zu welcher der fest eingedrückte Stopfen reicht, durch eine Marke kenntlich gemacht.

Zur Kalibrirung wägt man die trockenen Flaschen sammt Zubehör auf einer Wage, die 0,01 g genau anzeigt, füllt dieselben alsdann mit Wasser von Zimmertemperatur bis zum Rande und setzt die Stopfen ein, wobei das überschüssige Wasser durch die geöffneten Schläuche entweicht. Nachdem man die Quetschhähne an ihre Stellen gesetzt und das über denselben befindliche Wasser mit Filtrirpapier abgesaugt

[1]) Archiv f. Hygiene 34, 71 (1899).

hat, bestimmt man das Gewicht und erhält durch die Differenz der Wägungen den Inhalt der Flasche in Cubikcentimetern.

Die Füllung der mit dem Stopfen verschlossenen und gut verkitteten Flasche mit dem Gase geschieht entweder durch Ansaugen, oder, im Falle von Luft, mittelst eines Blasebalges. Da zur Berechnung des angewandten Volumens die Temperatur der Luft im Glase genau bekannt sein muss, so stellt man die mit dem Gas beschickte und geschlossene Flasche etwa eine Stunde lang in ein mit Wasser, am besten von der Temperatur der umgebenden Luft gefülltes Glas und misst die Temperatur des Wassers, sobald man sicher sein kann, dass das Gas dieselbe angenommen hat [1]). Alsdann verbindet man den am langen Glasrohr der Flasche befestigten Schlauch mit dem unteren Ende einer Bürette, welche man mit einer Lösung von Manganochlorid (40 g $MnCl_2 + 4 H_2O$ in 60 ccm Wasser) füllt, und lässt durch Oeffnen des Quetschhahns rasch, ohne die Flasche aus dem Wasser zu nehmen, genau 15 ccm Manganlösung in die Flasche fliessen. Durch kurzes Oeffnen des anderen Quetschhahns lässt man die verdrängte Luft ausströmen und setzt dadurch gleichzeitig das Gas unter den atmosphärischen Druck, welchen man am Barometer abliest. Man entfernt nun die Bürette mit Manganlösung von dem Schlauche und steckt an den letzteren eine andere Bürette, welche man mit jodkaliumhaltiger Natronlauge beschickt. Die Lauge wird nach Chlopin bereitet, indem man 30 g Jodkalium in Wasser löst, dann 32 g Natriumhydroxyd hinzufügt und die Lösung auf 100 ccm verdünnt [2]). Von dieser Lösung lässt man ebenfalls genau 15 ccm in die Flasche fliessen, gleicht den Druck wie vorhin aus und verschliesst die Quetschhähne.

Alsdann schüttelt man die Flasche während vier bis fünf Stunden häufig und andauernd um. Das Ende der Oxydation giebt sich daran zu erkennen, dass der aus Weiss in Braun, allmählich in Schwarzbraun übergegangene Niederschlag schliesslich einen scharf markirten Uebergang in Gelbbraun zeigt, eine Färbung, welche sich bei weiterem Schütteln und Stehen nicht mehr verändert. Chlopin schreibt diesen Farbenübergang der Bildung von Manganoxyduloxyd (Mn_3O_4) zu, welches durch Einwirkung des Manganoxyds auf das überschüssige Oxydul entstehen würde. Es ist nicht rathsam, die Flaschen länger als eine Nacht stehen zu lassen, weil Manganoxyd von Kautschuk theilweise reducirt wird.

Nach beendeter Oxydation bringt man durch den Kautschuk-

[1]) Der Apparat wurde von Chlopin später in der Art verbessert, dass alle Kautschuktheile durch Glasröhren und Schliffstellen, die Quetschhähne durch Glashähne ersetzt wurden. Auch wird die Temperaturmessung durch ein in das Glasgefäss eingesetztes Thermometer erleichtert. [Arch. Hyg. 37, 322 (1900).] — [2]) Chlopin empfiehlt, die Substanzen in der angedeuteten Reihenfolge aufzulösen, weil bei der umgekehrten Ordnung sich ein weisser, schwer löslicher, nicht näher untersuchter Niederschlag bildet.

schlauch der langen Röhre mit einer Pipette 25 ccm concentrirte Salzsäure in die Flasche, mit der Vorsicht, keine Luftblase mit einzuführen. Sobald der Niederschlag sich durch Schütteln gelöst hat, titrirt man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat und Stärkelösung. Chlopin benutzt vorzugsweise etwa $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung (25 g Salz in 1000 ccm), deren Titer natürlich bei jedem Versuch controlirt werden muss.

Berechnung. Nach S. 43 entspricht 1 ccm $^1/_{10}$-Normalthiosulfatlösung 0,5555 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm Druck, und der Gesammtsauerstoff im angewandten Luftvolumen beträgt demnach 0,5555 n ccm, wenn n ccm Thiosulfat verbraucht wurden. Da man aber wissen will, wie viel Volumprocente Sauerstoff die analysirte Luft bei 0° und 760 mm Barometerstand enthält, so muss das untersuchte Luftvolumen zunächst auf 0° und 760 mm reducirt werden.

Bei der beobachteten Temperatur t^0 enthielt die Flasche, deren Volumen V' bekannt ist, $(V' - 30)$ ccm Luft, da 2.15 ccm durch die zugefügten Reagentien verdrängt wurden. Nach der Reduction auf 0° und 760 mm beträgt das Volumen:

$$V_0 = \frac{(V' - 30)(b - f)}{(1 + \alpha t)\, 760},$$

wenn der beobachtete Barometerstand, auf 0° reducirt, b, und die Tension des Wasserdampfes f ist. Letztere Grösse kann durch Messung der Luftfeuchtigkeit mittelst eines Psychrometers bestimmt werden, falls man nicht vorzieht, die Luft beim Einfüllen in die Flasche zu trocknen oder dieselbe durch Einbringen von etwas Wasser in die Flasche mit Feuchtigkeit zu sättigen; in letzterem Falle wird die der Temperatur t entsprechende Grösse f aus der bekannten Tabelle abgelesen; beim Trocknen der Luft fällt f aus der Formel weg.

Nach Ausrechnung von V_0 erhält man aus der Proportion:

$V_0 : 0{,}5555\, n = 100 : x$, den Sauerstoff in Volumprocenten:

$$x = \frac{0{,}5555\, n \,.\, 100}{V_0} \text{ Proc. O.}$$

Die Methode ist einfach und giebt befriedigende Resultate; sie ist daher für sanitäre und technische Luftanalysen zu empfehlen.

Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs mittelst Jodkalium und Kaliumnitrit.

Fügt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von überschüssigem Jodkalium eine bekannte Menge Kaliumnitrit, so wird eine dem vorhandenen Stickstofftrioxyd entsprechende Menge Jod ausgeschieden nach dem Schema:

$$2\,HJ + N_2O_3 = J_2 + H_2O + 2\,NO \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Diese Jodmenge kann gemessen werden.

Wenn in der Flüssigkeit, in welcher die Reaction stattfindet, freier Sauerstoff zugegen ist, so oxydirt derselbe einen seiner Menge entsprechenden Theil des Stickoxyds höher. Die entstehende höhere Oxydationsstufe des Stickstoffs scheidet aus dem im Ueberschuss vorhandenen Jodwasserstoff eine weitere, der aufgenommenen Sauerstoffmenge entsprechende Menge Jod aus, und zwar ist es gleichgültig, ob man annimmt, es bilde sich Stickstofftrioxyd oder Stickstofftetroxyd, nach einer der beiden Gleichungen:

$$2\,NO + O = N_2O_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

oder

$$NO + O = NO_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$

denn die nach Gleichung (3) gebildete Menge Tetroxyd reagirt auf den Jodwasserstoff nach dem Schema:

$$2\,HJ + NO_2 = J_2 + H_2O + NO \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

Die vorhandene Sauerstoffmenge bildet also nach jeder der beiden Annahmen aus der nach (1) entstandenen Stickoxydmenge eine solche Menge einer höheren Stickstoffverbindung, dass durch letztere eine dem Sauerstoff entsprechende Menge Jod mehr frei wird, als wenn kein Sauerstoff zugegen ist.

Misst man daher die in sauerstoffhaltigem Wasser auf Zusatz eines bestimmten Volumens Kaliumnitrit ausgeschiedene Gesammtmenge Jod und ferner die in sauerstofffreiem Wasser durch dasselbe Volumen Nitrit allein ausgeschiedene Jodmenge, so lässt sich aus der Differenz der beiden Jodmengen der Sauerstoffgehalt des Wassers berechnen.

Dass, wie oben gezeigt wurde, die vom Sauerstoff ausgeschiedene Jodmenge dieselbe ist, gleichgültig, ob man eine Oxydation des Stickoxyds zu Trioxyd oder zu Tetroxyd annimmt, geht aus einem rechnerischen Beispiel noch klarer hervor.

Die gesuchte Sauerstoffmenge sei x, und es wird erstens angenommen, dieselbe oxydire das Stickoxyd zu N_2O_3; die Menge des letzteren ergiebt sich, nach Gleichung (2), durch die Proportion (in abgerundeten Atomzahlen):

$$\overset{O}{16} : \overset{N_2O_3}{76} = x : z, \quad \text{zu} \quad z = \frac{76\,x}{16}\text{ g } N_2O_3.$$

Die von dieser Menge N_2O_3 ausgeschiedene Menge Jod berechnet man nach (1):

$$\overset{N_2O_3}{76} : \overset{J_2}{2.127} = \frac{76\,x}{16} : q, \quad \text{woraus} \quad q = \frac{76\,x.2.127}{16.76}\text{ g Jod.}$$

Nimmt man zweitens an, die x Gramm Sauerstoff oxydirten das Stickoxyd zu NO_2, so erhält man die Menge des letzteren aus Gleichung (3):

$$\overset{O}{16} : \overset{NO_2}{46} = x : r, \quad r = \frac{46\,x}{16}\text{ g } NO_2.$$

Die Menge Jod, welche von dieser Menge NO_2 ausgeschieden wird, findet man nach Gleichung (4):

$$\overset{NO_2}{46} : \overset{J_2}{2.127} = \frac{46\,x}{16} : s, \quad \text{woraus} \quad s = \frac{46\,x.2.127}{16.46} \text{ g Jod.}$$

Es ist also $q = s$.

Auf das genannte Princip hat J. C. Thresh[1]) eine einfache Methode zur Bestimmung des in Wasser gelösten Sauerstoffs gegründet Man versetzt das zu prüfende Wasser mit einem gemessenen Volumen einer Mischung von Natriumjodid und Natriumnitrit, säuert an und titrirt die Gesammtmenge von Jod; hierauf fügt man zu der nun von Sauerstoff befreiten Mischung dasselbe Volumen Kaliumjodid-Natriumnitrit und titrirt wieder, wodurch man die dem Nitrit allein entsprechende Jodmenge erhält, welche von der Gesammtmenge abzuziehen ist, um die dem Sauerstoff allein entsprechende Menge Jod zu finden. Alle Operationen müssen bei Luftabschluss ausgeführt werden, und zu diesem Zwecke benutzt Thresh den in Fig. 20 dargestellten Apparat. Die etwa 500 ccm fassende weithalsige Flasche ist mit einem vierfach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen. Zwei der Durchbohrungen dienen zur Aufnahme einer Gaszuleitungsröhre *a* und einer Ableitungsröhre *b*. Durch die beiden anderen Durchbohrungen ist das Rohr eines Scheidetrichters *c* und die Ausflussspitze einer Bürette *d* geführt.

Fig. 20.

Die erforderlichen Reagentien sind 1. eine Lösung, enthaltend 0,5 g Natriumnitrit und 20 g Jodkalium in 100 ccm Wasser, 2. eine Lösung von 7,76 g Natriumthiosulfat im Liter (s. S. 52), 3. eine klare Stärkelösung, 4. verdünnte Schwefelsäure (1 : 3).

Man füllt den Scheidetrichter *C*, dessen Inhalt bei aufgesetztem Glasstopfen bekannt sein muss, mit dem zu prüfenden Wasser und giebt 1 ccm der Lösung (1), und darauf 1 ccm Schwefelsäure (4) hinzu. Der Zusatz dieser Reagentien wird in der Weise ausgeführt, dass man die Spitze der senkrecht gehaltenen Pipetten ein wenig unter die Oberfläche des Wassers taucht, wobei die schweren Flüssigkeiten, fast ohne sich mit dem Wasser zu mischen, zu Boden sinken, so dass beim nunmehrigen Aufsetzen des Glasstopfens mit dem verdrängten

[1]) Chem. News 61, 57 (1890).

Wasser nur eine unmessbare Menge der Reagentien verloren gehen kann. Der Verlust einer messbaren Menge von Natriumnitrit würde natürlich zu falschen Resultaten führen, weil die ganze Rechnung darauf beruht, die Menge des in Reaction tretenden Nitrits genau zu kennen.

Nachdem man bei aufgesetztem Glasstopfen die Mischung der Flüssigkeiten im Scheidetrichter durch mehrmaliges Umwenden des Apparates bewirkt hat, lässt man bei *a* einen Strom Leuchtgas[1]) in die Flasche treten, um die Luft auszutreiben, und zündet das austretende Gas an, sobald die Luft verdrängt ist. Zu diesem Zwecke versieht man den Kautschukschlauch, welcher in der Figur das Rohr *b* mit dem Scheidetrichter verbindet, an seinem Ende mit einem als Brenner dienenden Stück Glasrohr. Etwa 15 Minuten nach dem Vermischen der Lösungen löscht man die Flamme aus, steckt an das Ende des Kautschukschlauches, anstatt des Brenners, mit Hülfe eines kurzen Glasrohrs einen Kork und setzt diesen an Stelle des Glasstopfens auf den Scheidetrichter. Oeffnet man jetzt den Hahn des Trichters, so fliesst das Wasser unter vollständigem Ausschluss der Luft in die Flasche, wobei natürlich das Austrittsrohr *b* in der Flasche entsprechend in die Höhe zu ziehen ist.

Man entfernt nun den Kautschukschlauch vom Scheidetrichter und lässt das austretende Gas in der vorhin angegebenen Weise wieder verbrennen. Darauf lässt man aus der Bürette Thiosulfat zufliessen, bis die Farbe des Jods nur noch schwach erscheint, fügt durch den Scheidetrichter etwa 1 ccm Stärkelösung hinzu und titrirt bis zum Verschwinden der blauen Farbe. Die verbrauchten Cubikcentimeter Thiosulfat entsprechen dem durch das Nitrit und den Sauerstoff ausgeschiedenen Jod.

Es bleibt nur noch die vom Nitrit allein frei gemachte Jodmenge zu bestimmen. Zu dem Ende bringt man, nach Abnahme des Scheidetrichters, genau 5 ccm der Nitrit-Jodidlösung (1) und darauf 5 ccm Schwefelsäure (4) in die Flasche und titrirt, gegen Ende unter Zusatz von Stärke, mit Thiosulfat. Der fünfte Theil des verbrauchten Thiosulfats ist von dem bei der ersten Titration verbrauchten Volumen abzuziehen, die Differenz entspricht dem vom Sauerstoff ausgeschiedenen Jod.

Berechnung. Wendet man die Gleichung (1) oder (4) (S. 48 u. 49) auf die secundäre Reaction an, so bedeutet N_2O_3 bezw. NO_2 die aus dem NO der primären Reaction durch den Sauerstoff des Wassers gebildete höhere Oxydationsstufe. In beiden Fällen entsprechen zwei Atome Jod einem Atom des hierdurch activ gewordenen Sauerstoffs, oder 125,9 g Jod entsprechen 7,94 g Sauerstoff.

Da ferner 125,9 g J 246,46 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ äquivalent sind,

---

[1]) Leuchtgas kann sauerstoffhaltig sein, da man dem Gas beim Reinigungsprocess Luft zumischt; Durchleiten des Gases durch Natriumpyrogallatlösung erscheint daher geboten.

und 1 ccm Thiosulfatlösung 0,00776 g Salz enthält (S. 50), so ergiebt sich aus der Proportion:

$$\begin{array}{ccc} Na_2S_2O_3 + 5H_2O & & O \\ 246,46 & : & 7,94 = 0,00776 : x, \end{array}$$

$x = 0,00025$, d. h. 1 ccm Thiosulfatlösung entspricht 0,00025 g Sauerstoff.

Es braucht wohl kaum bemerkt zu werden, dass, wenn das Thiosulfat nicht chemisch rein ist, der Titer desselben auf reines Jod eingestellt werden muss (vergl. Bd. I, S. 391).

Die von Ch. M. van Deventer und B. H. Jürgens[1]) beschriebene Methode unterscheidet sich von der Thresh'schen nur dadurch, dass erstere den Ausschluss des Luftsauerstoffs durch Ueberschichten des Wassers mit Petroleum bewirken.

Die Bestimmung des Sauerstoffs in festen Substanzen

kann, wie W. Hampe[2]) gezeigt hat, in gewissen Fällen von grosser Bedeutung sein. Begnügt man sich z. B. bei der Analyse ungerösteter Blei- oder Kupfersteine mit der Bestimmung des Schwefels, der schweren Metalle, der Oxyde der leichten Metalle, der Kieselsäure und Schwefelsäure, so kann es vorkommen, dass an der gefundenen procentischen Zusammensetzung mehrere Procente fehlen, welche man aber findet, wenn man die Substanz im Wasserstoffstrome glüht und den Gewichtsverlust bestimmt.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs bringt man 5 g mehlfeinen, bei 100° getrockneten Stein in eine gewogene Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase und erhitzt die Substanz, zur vollständigen Austrocknung, vorsichtig in einem Strome von trockenem Kohlendioxyd. Darauf wird das Gesammtgewicht bestimmt, ein Strom von reinem, trockenem Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet und die Kugel längere Zeit zum Glühen erhitzt, wobei sich Wasser bildet. Da hierbei aber auch etwas Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht, so leitet man das austretende Gas durch alkalische Bleilösung. Nach beendeter Reduction lässt man erkalten, verdrängt den Wasserstoff im Rohre durch Luft und wägt zurück. Die Gewichtsabnahme entspricht dem Sauerstoffgehalte plus dem verflüchtigten Schwefel. Zur Bestimmung des letzteren filtrirt man das in der Waschflasche gebildete Schwefelblei ab, verwandelt es in Bleisulfat und bestimmt dasselbe als solches oder elektrolytisch als Superoxyd und berechnet die dem Blei äquivalente Menge Schwefel, welche von der gefundenen Gewichtsdifferenz abzuziehen ist, um den Sauerstoffgehalt des Steines zu finden.

In vorstehend beschriebenem Falle hat die Bestimmung des Sauer-

---

[1]) Maandbl. v. natuurwetensch. 18, 72 (1893). — [2]) Chem.-Ztg. 16, 458 (1892).

stoffs mehr eine analytische Bedeutung. Technische Wichtigkeit erlangt dieselbe, wenn es sich um die chemische Zusammensetzung der gebräuchlichsten Metalle, Eisen, Kupfer und Blei handelt, da ein Gehalt an Sauerstoff bezw. an Sauerstoffverbindungen die mechanischen, physikalischen und chemischen Eigenschaften der Metalle beeinträchtigt. Das Princip der in diesen Fällen anzuwendenden Methode besteht einfach darin, die Metalle im Wasserstoffstrome zu erhitzen und entweder den Gewichtsverlust der Probe zu ermitteln oder das gebildete Wasser durch directe Wägung zu bestimmen. Hierbei ist jedoch zu bemerken, dass durch Reduction im Wasserstoff nur der Sauerstoff der leicht reducirbaren Metalloxyde gefunden wird. So geben beispielsweise Kupferoxyd und -oxydul, Eisenoxyd und -oxydul, Bleioxyd, Antimonoxyde, Nickel- und Kobaltoxyd bei dieser Behandlung ihren Sauerstoff ab, während Manganoxydul, Chromoxyd, Thonerde und Kieselsäure nicht reducirt werden.

Die Reductionsmethode kann daher benutzt werden, um den Gesammtsauerstoffgehalt in Kupfer und Blei, welche letztere Oxyde nicht enthalten, zu bestimmen; dagegen führt dieselbe, auf Eisen angewandt, nur zur Ermittelung des vorhandenen Eisenoxyduls.

Es wurde bereits in Bd. I, S. 98 erwähnt, in welcher Weise die Reductionsmethode nach W. Hampe zur Bestimmung des Gesammtsauerstoffs im Kupfer angewandt wird.

G. Lunge und E. Schmid[1]) bestimmen nach demselben Verfahren den Sauerstoffgehalt im Blei. Nach den Versuchen der Genannten enthält das Blei, wenn es frei von Kupfer oder nur mit geringen Mengen dieses Metalls (0,1 bis 0,2 Proc.) verunreinigt ist, so wenig Sauerstoff, dass die gefundenen Gewichtsmengen innerhalb der Fehlergrenzen der Wägungen liegen, woraus sich die Schwierigkeit der Bestimmung ergiebt.

Da Bleioxyd schon bei niedriger Temperatur (etwas über 100°) durch Wasserstoff reducirt wird, so erreicht man eine vollständige Reduction, wenn man das Blei bei möglichst niedriger Temperatur in einem Glasrohre zum Schmelzen bringt und den Wasserstoff unter Druck durch die geschmolzene Masse treibt. Bei der hierzu erforderlichen Temperatur ist weder eine Verflüchtigung des Bleies noch ein Zusammenschmelzen des Bleioxyds mit der Kieselsäure des Glases zu befürchten. Die Hauptbedingung ist die absolute Reinheit des Wasserstoffs; das Gas muss besonders frei sein von Sauerstoff, weil der Sauerstoff des Bleies durch directe Wägung des aus demselben gebildeten Wassers ermittelt werden soll. Lunge und Schmid waschen das Gas in Waschflaschen, welche der Reihe nach gefüllt sind, a) mit concentrirter Natronlauge (zur Absorption von mitgerissener Säure und von Schwefeldioxyd), b) mit einer Lösung von Bleioxyd in Kalilauge (zur

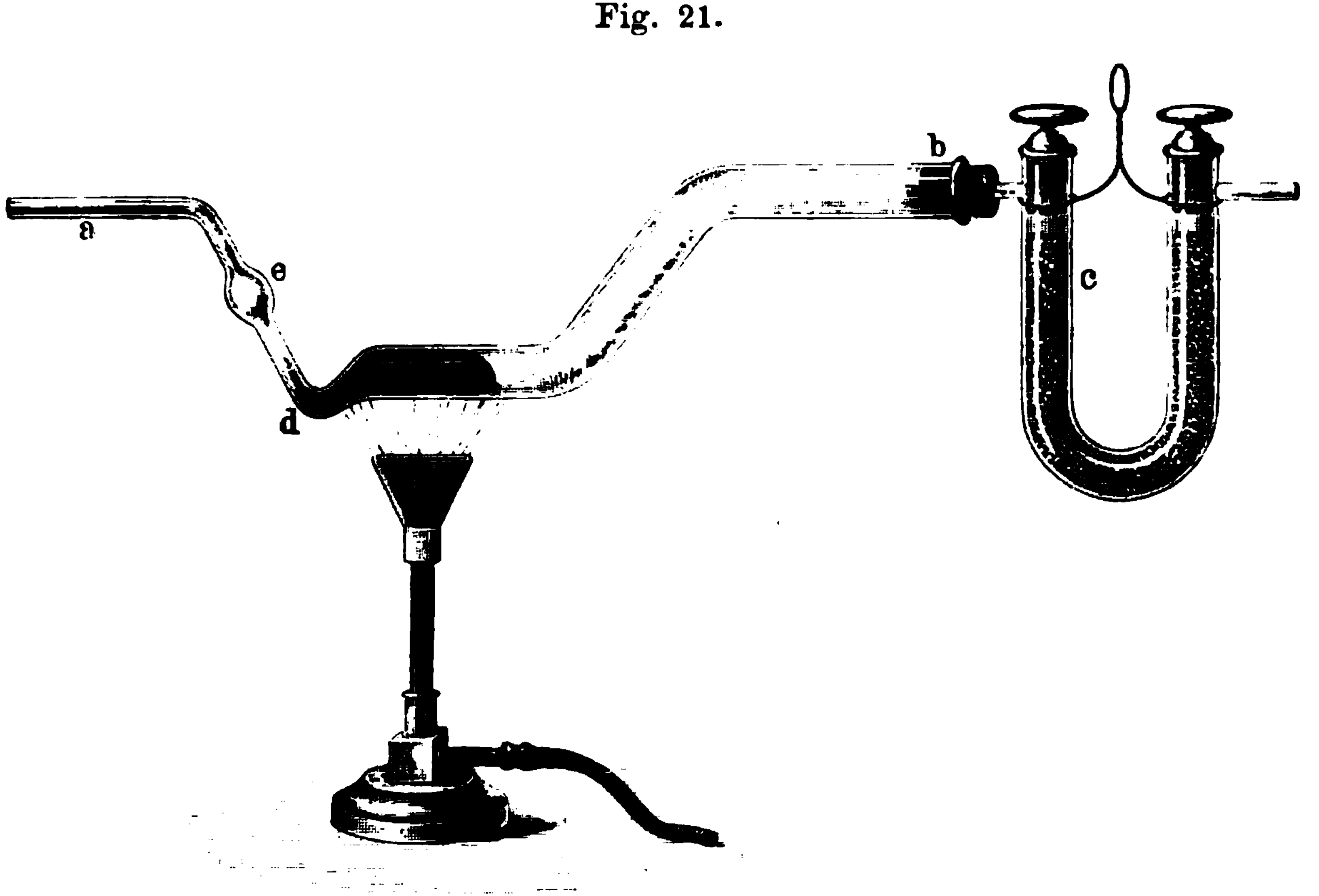
[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 451 (1892).

Absorption von Schwefelwasserstoff), c) und d) mit Silbernitratlösung (zur Zersetzung von Arsen- und Antimonwasserstoff), e) und f) mit concentrirter Schwefelsäure, zum vorläufigen Trocknen.

An diesen Waschapparat schliesst sich eine in einem Verbrennungsofen liegende schwer schmelzbare Glasröhre von etwa 80 cm Länge, welche mit Platinasbest gefüllt und zur vollständigen Beseitigung des Sauerstoffs bestimmt ist. Das hierbei gebildete Wasser wird dann durch concentrirte Schwefelsäure aufgenommen und die vollständige Trocknung des nun reinen Wasserstoffs durch zwei mit Phosphorpentoxyd gefüllte U-Röhren bewirkt.

Der sich an letztere Röhren anschliessende Reductionsapparat besteht aus einem schwer schmelzbaren, nach einer Seite ausgezogenen Glasrohre *aedb* von der in Fig. 21 abgebildeten Form. Der engere

Fig. 21.



Theil hat bei *e* eine Erweiterung und bildet an der Stelle, wo er in den weiteren Theil übergeht, eine sackartige Vertiefung *d*. Zur Aufnahme und Wägung des bei der Reduction gebildeten Wassers dient das mit einem trockenen Kautschukstopfen bei *a* an die Röhre angeschlossene U-Rohr *c*, welches mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist. Mit letzterem wird schliesslich noch eine mit concentrirter Schwefelsäure gefüllte Waschflasche verbunden, welche das Eindringen von Feuchtigkeit in das Wägerohr verhindern soll.

Eingehende Vorversuche haben den genannten Autoren die Ueberzeugung gegeben, dass der auf die beschriebene Weise gereinigte Wasserstoff vollständig frei von Sauerstoff erhalten wird und dass auch in dem Blei etwa vorhandenes Arsen und Antimon nicht verflüchtigt

werden. Der Vorsicht halber macht man den weiteren Theil des Reductionsrohres nach dem Ende *b* zu nicht zu kurz, um ein etwaiges Sublimat aufnehmen zu können. Das Reductionsrohr ist zum Schutz gegen plötzliche Abkühlung mit einem Blechmantel umgeben, dessen Vorderwand abnehmbar ist.

Ausführung des Versuches. Man setzt den Wasserstoffapparat in Thätigkeit und bringt nach zweistündiger Entwicklung das Platinasbestrohr allmählich zum Glühen. Das Reductionsrohr glüht man vor der Beschickung zur vollständigen Austrocknung im Wasserstoffstrome aus und lässt es erkalten. Inzwischen hat man das in Streifen zerschnittene, vorher scharf ausgetrocknete Blei durch Abschaben mit einem fettfreien Messer von der oberflächlichen Oxydschicht befreit und bringt nun eine Probe von etwa 30 g des Metalls, ohne dasselbe mit den Händen zu berühren, in das Reductionsrohr und schliesst das tarirte Wägerohr an. Mehr als 30 g anzuwenden wäre wohl erwünscht, ist aber nicht rathsam, weil die erhitzte Glasröhre das Gewicht des flüssigen Bleies nicht tragen kann, ohne sich auszubuchten. Nachdem der Wasserstoffstrom im ganzen vier Stunden durch den Apparat gegangen ist, fängt man an, das Reductionsrohr zu erhitzen, bis das Blei dünnflüssig geworden ist, wonach man das Rohr bei *b* etwas hebt, um das Blei in die Vertiefung *d* gelangen zu lassen. Hierdurch wird das Gas gezwungen, durch das flüssige Blei zu streichen, zu welchem Zweck der Kipp'sche Wasserstoffapparat mit einem etwa 150 cm hohen Steigrohre versehen werden muss. Auch ist es geboten, sämmtliche Verbindungsstellen des Apparates gut zu umbinden, um dem hohen Drucke Widerstand zu leisten.

Nach 30 Minuten ist die Reduction beendet, man senkt das Rohr wieder bei *b*, um dem Gase freien Durchgang zu gestatten, und löscht die Flamme. Nach weiteren 15 Minuten nimmt man das Wägerohr *c* ab, verdrängt den Wasserstoff durch Luft, welche mit Phosphorpentoxyd getrocknet wurde, und lässt es im Wagekasten die Temperatur des Raumes annehmen.

Dass auch bei den Wägungen die peinlichste Sorgfalt anzuwenden ist, ist in anbetracht der äusserst geringen Gewichtszunahme des Wägerohres selbstredend; vergleiche hierüber auch v. Reis, Bd. I, S. 532.

Aus den Versuchen von Lunge und Schmid geht hervor, dass der Sauerstoffgehalt des reinen Bleies äusserst gering ist und auch künstlich nicht erhöht werden kann. Es wurde beispielsweise für Jungfernblei gefunden 0,0024 Proc. O, für solches mit 0,02 Proc. Antimon legirt 0,0036 Proc. O; für Weichblei mit 0,02 Proc. Antimon legirt 0,0025 Proc. O; Weichblei mit 0,1 Proc. und 0,2 Proc. Kupfer enthielt 0,0034 bezw. 0,0057 Proc. O. Bei höherem Kupfergehalte steigt auch der Sauerstoffgehalt, da Bleikupferlegirungen der Oxydation weit mehr unterworfen sind, als die Metalle jedes für sich.

Die Bestimmung des Sauerstoffs im Eisen (Flusseisen) wird

nach Ledebur [1]) in derselben Weise ausgeführt, giebt jedoch, wie S. 53 bereits erwähnt, nur den in Form von Eisenoxydul vorhandenen Sauerstoff an.

Als Reductionsrohr dient in diesem Falle ein in einem Verbrennungsofen liegendes, schwer schmelzbares Glasrohr von 18 mm Weite und 500 mm Länge, welches am Ausgangsende so ausgezogen ist, dass es direct mit dem Wägerohre (S. 54) durch ein Stück Gummischlauch verbunden werden kann.

Als Reinigungsapparat für das Wasserstoffgas kann der S. 53 beschriebene benutzt werden. Ledebur begnügt sich indess mit einer alkalischen Bleilösung an Stelle der dort angeführten Lösungen. Die zur Bestimmung dienenden Eisenspäne müssen mit durch Benzin oder Aether vollkommen entfetteten Feilen oder Bohrern hergestellt werden. Man bringt 15 g derselben auf einem breiten, vorher ausgeglühten Porcellanschiffchen in das Reductionsrohr, leitet zwei Stunden lang Wasserstoff hindurch, schaltet alsdann das kurz zuvor gewogene Wägeröhrchen mit Phosphorpentoxyd ein und erwärmt das Verbrennungsrohr allmählich bis zum hellen Rothglühen. Nach 30 bis 40 Minuten langem Glühen dreht man die Gaszufuhr allmählich ab, lässt im Wasserstoffstrome erkalten, verdrängt den Wasserstoff im Wägerohre durch Luft (S. 55) und bestimmt die Gewichtszunahme des Rohres.

Zur Controle kann man das Schiffchen mit den Spänen wägen, wird aber in der Regel den Gewichtsverlust desselben etwas grösser finden, als die Gewichtszunahme des U-Rohres, da sich etwas Schwefel verflüchtigt. Würde jedoch der Gewichtsverlust geringer befunden, so müsste man auf Anwesenheit fremden Sauerstoffs im Apparate schliessen.

Es fehlt bis dahin noch immer an einer Methode, den gesammten Sauerstoff des Eisens, also ausser dem an Eisen gebundenen, auch den in Verbindung mit Mangan, Chrom, Silicium etc. vorhandenen, mit Genauigkeit zu bestimmen. Vor dem Verfahren, welches am nächsten zu liegen scheint, nämlich die Metalle und Metalloide, welche als solche vorhanden sind, im Chlorstrome zu verflüchtigen, warnt Ledebur [2]), weil der Versuch, aus den Bd. I, S. 558 angegebenen Gründen, sowie nach zahlreichen von ihm angestellten Versuchen resultatlos verläuft.

So lange diese Aufgabe nicht gelöst ist, bleibt also auch die Frage nach der Constitution der verschiedenen Eisensorten ungelöst.

Für das Kupfer besitzen wir in der mustergültigen Arbeit von W. Hampe [3]) die gewünschte Methode, und da dieselbe von besonderem Interesse ist, um zu zeigen, wie durch Ermittelung der Vertheilung des Sauerstoffs in einem Metall die Constitution desselben erkannt werden kann, so möge das Princip des Verfahrens hier erörtert werden.

---

[1]) Stahl und Eisen **2**, 193 (1882). — [2]) Ibid. **15**, 376 (1895). — [3]) Zeitschrift f. anal. Chem. **13**, 188 (1874).

Ist die elementare Zusammensetzung eines Handelskupfers durch die qualitative und quantitative Analyse festgestellt, also auch der gesammte Gehalt an Sauerstoff bekannt (Bd. I, S. 98), so muss man, um der Frage näher zu treten, in welcher Weise der Sauerstoff an das Kupfer und an die verschiedenen metallischen und metalloidischen Beimengungen gebunden ist, zunächst überlegen, wie die Elemente selbst oder ihre Sauerstoffverbindungen sich gegen ein Lösungsmittel verhalten, ob durch Einwirkung des Lösungsmittels auf die Elemente als solche, unlösliche Sauerstoffverbindungen gebildet werden können, oder ob etwa schon fertig gebildete, im Kupfer enthaltene Sauerstoffverbindungen von dem Lösungsmittel angegriffen werden können oder nicht.

Bei den von Hampe untersuchten Kupferarten kommen in Frage: Nickel, Kobalt, Eisen, Blei, Wismuth, Arsen, Antimon, Schwefel; von Phosphor spricht Hampe in seiner Abhandlung nicht.

Als Lösungsmittel kommt an erster Stelle die Salpetersäure in betracht. Dieselbe löst Nickel, wenn es als Metall vorhanden ist, auf, lässt dagegen etwa vorhandenes Nickeloxyd oder Nickelantimoniat unangegriffen, so dass man dasselbe im Rückstande finden muss, während von dem in der Lösung gefundenen Nickel anzunehmen ist, dass es als Metall vorhanden war. Dasselbe gilt vom Kobalt.

Von dem Eisen, welches in Lösung gefunden wird, kann nicht mit derselben Bestimmtheit, wie beim Nickel, gesagt werden, dass es als Metall zugegen war, weil auch sauerstoffhaltige Eisenverbindungen, z. B. mit Kupferoxydul oder mit Arsensäure, von Salpetersäure angegriffen werden.

Ebenso lösen sich Blei, Wismuth und Arsen sowohl als Metall, wie als Oxyde, wie als Arsenate in Salpetersäure auf.

Zur Auffindung der vorgebildeten Verbindungen der genannten Metalle muss das Kupfer daher mit einem anderen Lösungsmittel behandelt werden (s. weiter unten). Blei- und Wismuthantimoniat dagegen sind in Salpetersäure unlöslich.

Antimon kann vorkommen, ausser als unlösliches Blei- und Wismuthantimoniat, als solches, z. B. in Legirung mit Kupfer, ferner auch in Form von Antimoniaten, welche durch Salpetersäure zersetzbar sind (z. B. als basisch antimonsaures Kupferoxydul). Das legirte Antimon geht, wenn seine Menge 0,1 Proc. nicht erheblich übersteigt, beim Behandeln des Kupfers mit Salpetersäure vollständig in Lösung. Grössere Mengen metallischen Antimons dagegen werden als Antimonsäure ausgeschieden. Letztere lässt sich jedoch von dem unlöslichen Blei- und Wismuthantimoniat durch Lösen in Salzsäure und Weinsäure trennen. Nun könnte man aber annehmen, dass auch die als unlöslich gefundenen Antimoniate sich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf metallisches Antimon, Blei und Wismuth gebildet hätten. Dass dieses nicht der Fall ist, zeigt der Bd. I, S. 97 schon erwähnte Versuch, wonach das Kupfer, wenn es im Wasserstoffstrome

geschmolzen wurde, sich, ohne einen antimonhaltigen Rückstand zu lassen, klar auflöst. Es kann nur noch ein Zweifel darüber obwalten, ob das beim Ausziehen des unlöslichen Rückstandes mit Salzsäure und Weinsäure in Lösung gehende Antimon von solchem herrührt, welches als Metall vorhanden, oder von solchem, welches in Form von durch Salpetersäure zersetzbarem Antimoniat (s. oben) zugegen war. Diese Frage wird durch die Rechnung entschieden, indem man, nach Feststellung der Verbindungsformen der übrigen Metalle, der Menge des Kupferoxyduls und des Gesammtsauerstoffs, berechnet, wie letzterer vertheilt werden muss, um alle Beobachtungen mit einander in Einklang zu bringen.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, in welcher Weise der bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure verbleibende Rückstand zu analysiren ist und welche Schlüsse sich aus dieser Analyse ziehen lassen.

I. Analyse des bei der Behandlung des Kupfers mit Salpetersäure verbleibenden Rückstandes.

Man löst etwa 300 g blank gefeiltes Kupfer in einem 10 Liter fassenden Kolben mit 4 Liter Wasser und 2$^1/_2$ Liter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) unter mässigem Erwärmen auf. Nach Klärung der Lösung sammelt man den Rückstand ohne Verlust auf einem kleinen Filter, von welchem er nach dem Auswaschen in ein Becherglas gespritzt wird. Derselbe kann nach dem oben Ausgeführten die im Kupfer vorgebildeten Antimoniate von Wismuth, Blei, Eisen, Nickel, Kobalt enthalten, und zwar Blei- und Wismuthantimoniat, sowie die Oxyde von Nickel und Kobalt vollständig. Daneben kann Antimonsäure, sowie, als nicht für die zu ziehenden Schlüsse in betracht kommend, Gold, Silber und Kieselsäure im Rückstande enthalten sein. Letztere stammt meist aus den Glasgefässen, das Silber kann nur als Chlorsilber, entstanden durch die Einwirkung von Salzsäuredämpfen auf die Lösung, zugegen sein.

Man kocht den gewaschenen Rückstand wiederholt mit concentrirter Salpetersäure aus, um noch Spuren von Kupfer zu entfernen, löst das Gold mittelst Chlorwasser und darauf das Chlorsilber mit Ammoniak. Diese Lösungen werden verworfen.

Alsdann behandelt man den Rückstand so lange mit einem heissen Gemisch von ziemlich starker Salzsäure und Weinsäure, bis das Filtrat mit Schwefelwasserstoff keine nennenswerthe Reaction auf Antimon mehr giebt. Man wäscht den Rückstand auf einem gewogenen Filter mit Wasser aus und trocknet bei 100° bis zum constanten Gewicht.

Die Hauptmenge wird vom Filter in einen Porcellantiegel gebracht und das Filter zurückgewogen. Die Trennung des Antimons geschieht durch Schmelzen mit Soda und Schwefel nach bekannter Methode; die in Wasser unlöslichen Sulfide werden in Salpetersäure gelöst, Wismuth

als basisches Chlorwismuth abgeschieden, und Blei, Kupfer, Nickel, Kobalt, Eisen nach bekannten Methoden getrennt und bestimmt.

Directe Schlüsse aus dieser Analyse können nur auf das Antimon, Nickel und Kobalt gemacht werden, insofern man das gefundene Antimon als dasjenige in Rechnung zu stellen hat, welches in Form von Antimoniat vorhanden ist. Durch Subtraction der gefundenen Menge von dem aus der Gesammtanalyse bekannten Antimongehalte ergiebt sich die als metallisches Antimon aufzuführende Menge.

Die gefundenen Mengen Nickel und Kobalt sind als Oxydul aufzuführen. Die als Metall vorhandenen Mengen ergeben sich, wie beim Antimon, durch Differenz.

Die Zahlen für Wismuth, Blei, Eisen bedeuten die als Antimoniate vorhandenen Mengen dieser Metalle. Eine ähnliche Subtraction wie vorhin ist hierbei nicht statthaft, weil durch die folgende Analyse II erst die Mengen der als Arsenate vorhandenen Metalle zu ermitteln sind.

II. Analyse des Rückstandes, welcher bei der Behandlung des Kupfers mit neutralem Silbernitrat bleibt.

Wie S. 57 erwähnt, kann das Kupfer Sauerstoffverbindungen enthalten, welche beim Behandeln des Metalls mit Salpetersäure nicht im Rückstande bleiben, was namentlich für Blei-, Eisen- und Arsenverbindungen gilt. Diese bleiben aber ungelöst, wenn man das Kupfer mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat behandelt, während das Kupfer, sowie die in Form von Metall vorhandenen Beimengungen, unter Abscheidung einer äquivalenten Menge Kupfer, in Lösung gehen.

In dem Rückstande werden sich also, ausser einer grossen Menge Silber, befinden: diejenigen Mengen von Wismuth, Blei und Eisen, welche an Arsensäure gebunden sind, ferner eine gewisse Menge Kupfer, welche dem vorhandenen Kupferoxydul entspricht (vergl. Bd. I, S. 99); der Niederschag enthält ausserdem das schon unter I. gefundene Wismuthantimoniat, sowie dasjenige Antimon, welches etwa als Metall im Kupfer enthalten ist, da dasselbe, auch wenn es bei der Behandlung mit Silbernitrat als salpetersaures Salz in Lösung gegangen ist, doch durch Wasser wieder ausgefällt wurde. Auf die Bestimmung des Antimons kommt es aber hier nicht an, weil dessen Totalgehalt bei der Gesammtanalyse, und der als Antimoniat vorhandene Theil unter I. gefunden wurde.

Selbstredend werden auch die Oxyde von Nickel und Kobalt beim Silberniederschlage sich befinden. Da dieselben aber schon unter I. bestimmt wurden, so hätte ihre Bestimmung an dieser Stelle nur den Werth einer Controle.

Die Behandlung des Kupfers mit der Lösung von chemisch reinem Silbernitrat wird nun genau so ausgeführt, wie Bd. I, S. 99 (zur Bestim-

mung des Kupferoxyduls allein) beschrieben wurde. Der getrocknete Niederschlag sammt der Filterasche wird in Salpetersäure aufgelöst und ein etwa ungelöst bleibendes Pulver abfiltrirt. Letzteres kann nur aus den unter I. analysirten Antimoniaten bestehen, und hat also, wie vorhin erwähnt, hier keine Bedeutung.

Nachdem dann das Silber mit der gerade genügenden Menge Salzsäure ausgefällt wurde, wird verdünnt, decantirt und das Chlorsilber abfiltrirt. Das Filtrat wird verdampft (eine Verflüchtigung von Arsen ist nicht zu befürchten, da nur sehr wenig Salzsäure und sehr viel Salpetersäure zugegen ist), die Säure zum grössten Theil verjagt und die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt.

Im Niederschlage der Sulfide bestimmt man Arsen, Antimon, Blei, Wismuth, Kupfer, und im Filtrat das Eisen.

(Die vom Silberniederschlage abfiltrirte Lösung enthält, wie S. 59 erwähnt, die als Metalle vorhandenen Beimengungen. Eine Bestimmung der letzteren würde nur zur Controle dienen, da aus der Gesammtanalyse und der Untersuchung S. 58 schon die nöthigen Daten vorliegen.)

Nach dem, was über das Verhalten der Beimengungen gegen Salpetersäure und Silbernitrat ausgeführt wurde, ergeben sich folgende Schlüsse für die Berechnung der Constitution des Kupfers.

Die bei der Untersuchung II gefundene Wismuthmenge setzt sich zusammen aus dem als Antimoniat und als Arsenat vorhandenen Wismuth. Aus der Analyse I ist die Menge von Wismuth, welche als Antimoniat vorhanden ist, bekannt; zieht man dieselbe also von der unter II gefundenen Gesammtmenge ab, so resultirt das als Arsenat vorhandene Wismuth.

Das unter II gefundene Arsen war als Arsensäure an Wismuth, Blei, Eisen und Kupferoxydul gebunden; zieht man dasselbe von der bei der Gesammtanalyse gefundenen Arsenmenge ab, so ergiebt sich das als Metall vorhandene Arsen.

Das unter II gefundene Blei stellt ebenso, wie das Wismuth, die Summe von Antimoniat und Arsenat dar. Das dem Arsenat entsprechende Blei wird also, wie bei Wismuth, durch Differenz erhalten. Vom Eisen gilt dasselbe wie von Wismuth und Blei.

Wie aus dem unter II gefundenen Kupfer das Kupferoxydul berechnet wird, ist Bd. I, S. 99 erörtert worden. Hiermit ist die Bedeutung der Analyse unter II erschöpft.

Es kann aber auch ein Theil des im Kupfer vorhandenen Sauerstoffs an Schwefel gebunden sein. Entwickelt sich z. B. bei der Reduction im Wasserstoffstrome (Bd. I, S. 98) Schwefelwasserstoff, so muss angenommen werden, dass derselbe sich aus schwefliger Säure durch Reduction gebildet habe, weil in sauerstoffhaltigem Kupfer Halbschwefelkupfer nicht vorkommen kann und letzteres ausserdem auch durch Glühen im Wasserstoffstrome nicht zersetzt würde.

Ozon.

Allgemeine Eigenschaften und Nachweis.

Das Ozon lässt sich, wenn es nicht in gar zu geringer Menge vorhanden ist, schon an seinem eigenthümlichen Geruch erkennen. Der Nachweis gründet sich auf die stark oxydirenden Eigenschaften dieses Gases. Die meisten Metalle werden schon bei gewöhnlicher Temperatur von Ozon angegriffen und in die höchsten Oxydationsstufen übergeführt. Quecksilber verliert seinen Glanz und hängt sich als dünner Spiegel an das Glas an, Blei und Silber werden zu schwarzen Superoxyden oxydirt. Niedere Oxyde wie Bleioxyd, Manganoxydul werden ebenfalls in Superoxyde übergeführt; Bleisulfid wird in Sulfat, Ammoniak in Ammoniumnitrat verwandelt.

Ozon scheidet aus einer Lösung von Jodkalium Jod aus, wobei es sich, unter Abgabe eines Atoms Sauerstoff, in gewöhnlichen Sauerstoff verwandelt:

$$O_3 + 2\,KJ + H_2O = O_2 + 2\,KOH + J_2.$$

Mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier ist auf grund dieser Reaction das empfindlichste Reagens auf Ozon, aber die Reaction ist als solche nicht charakteristisch, weil sie durch Chlor und die höheren Oxyde des Stickstoffs ebenfalls hervorgebracht wird. Bei der Einwirkung von Ozon auf eine Jodkaliumlösung nimmt die Flüssigkeit, wie die obige Gleichung zeigt, alkalische Reaction an, was bei der Einwirkung von Chlor oder salpetriger Säure nicht der Fall ist. Diesen Umstand benutzt Houzeau zur Herstellung eines Reagenspapiers, welches nur die Gegenwart von Ozon anzeigt. Man stellt sich Streifen von weinrothem Lackmuspapier her, welche man nach dem Trocknen zur Hälfte ihrer Länge mit einer verdünnten Lösung (1 : 100) von neutralem, jodatfreiem Jodkalium tränkt und wieder trocknet. In ozonhaltiger Luft wird die mit Jodkalium getränkte Hälfte, infolge der Einwirkung des freien Alkalis auf den Lackmusfarbstoff, gebläut; behält die andere Hälfte, welche nur mit Lackmustinctur getränkt wurde, ihre weinrothe Farbe, so ist der Versuch entscheidend, weil alsdann die Bläuung nicht durch etwaigen Ammoniakgehalt der Luft hervorgebracht werden konnte. Eine Rothfärbung des ganzen Streifens würde einen Säure-

gehalt der Luft anzeigen, welcher eine etwaige Ozonreaction verdecken kann.

Mit Thallohydroxyd getränktes Papier wird durch Ozon braun gefärbt, infolge Bildung von Thallihydroxyd. Gorup-Besanez[1]) bereitet, nach der Vorschrift von Huizinga, Thalliumpapier in folgender Weise. Streifen besten schwedischen Filtrirpapiers werden mit einer frisch bereiteten, durch Fällung von Thallosulfat mit Barytwasser dargestellten 10 proc. Lösung von Thallohydroxyd so getränkt, dass jeder Quadratcentimeter des Papiers etwa 0,001 g Oxydul enthält, und hierauf möglichst rasch getrocknet. In mässig stark ozonisirte Luft gebracht, färben sich solche Papiere sehr rasch braun. Ist aber nach längerem Verweilen in schwach ozonhaltiger Luft keine Färbung eingetreten, so kann man die Einwirkung des Ozons dadurch kenntlich machen, dass man das Papier mit Guajaktinctur befeuchtet, wonach Blaufärbung eintritt. Salpetrige Säure bräunt das Thalliumpapier nicht.

Die Schwierigkeit des entscheidenden Ozonnachweises in der Luft liegt darin, dass die sämmtlichen Reactionen sich auf Oxydationswirkungen gründen, und durch die ebenfalls in der Luft vorkommenden stark oxydirenden Verbindungen: salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd, unsicher gemacht werden können. Keines der genannten Reagentien ist in dieser Beziehung ganz einwurfsfrei.

C. Engler und W. Wild[2]) empfehlen als Reagens für Ozon Papier, welches mit concentrirter Lösung von Manganchlorür getränkt ist. Dasselbe wird weder von salpetriger Säure noch von Wasserstoffsuperoxyd, angegriffen, von Ozon hingegen unter Bildung von Mangandioxyd gebräunt. Die braune Färbung, welche das Papier durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat erleidet, ist von der durch Ozon hervorgebrachten dadurch zu unterscheiden, dass letztere sich nach Befeuchtung mit Guajakharzlösung sofort in Blau verwandelt. Diese Blaufärbung tritt sogar ein, wenn das dem Ozon ausgesetzte Papier noch keine Bräunung zeigt. Freie Halogene sowie Hypochlorite geben indess die gleiche Reaction wie Ozon.

Das Manganpapier ist für den Nachweis geringer Mengen von Ozon, wie sie in der Luft vorkommen, zu unempfindlich. Handelt es sich daher um den Nachweis geringer Mengen Ozon neben Wasserstoffsuperoxyd, so entfernt man letzteres dadurch, dass man die Luft durch ein Glasröhrchen leitet, welches Chromtrioxyd auf Glasperlen vertheilt enthält. Letzteres, ebenso wie concentrirte Chromsäurelösung, zersetzt Wasserstoffsuperoxyd vollständig, während Ozon unverändert durchgeht. Nach Entfernung des Wasserstoffsuperoxyds prüft man alsdann die Luft auf Ozon mit den empfindlicheren Reagentien, Jodkaliumstärkepapier oder Thalliumpapier.

---

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. **161**, 244 (1872). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1940 (1896).

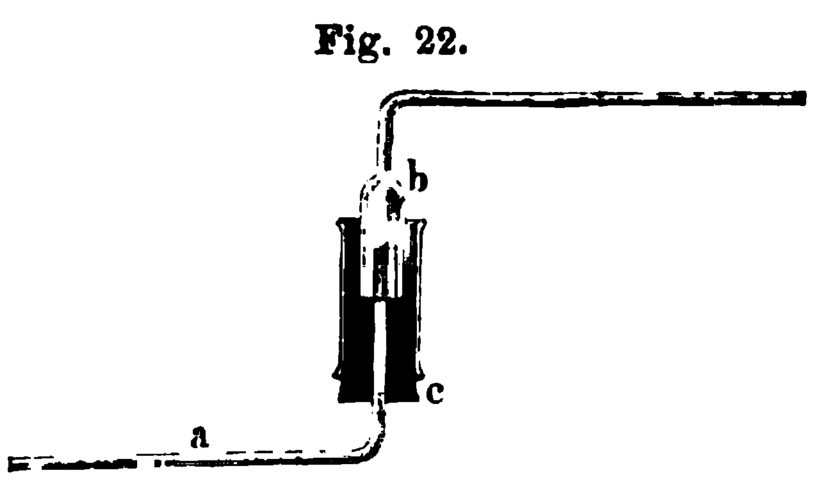
Die einzige charakteristische Reaction auf Ozon ist die Bildung von schwarzem Silbersuperoxyd auf einem blanken Silberblech; dieselbe ist jedoch viel zu unempfindlich.

G. Erlwein und Th. Weyl[1]) haben in dem von G. Denigès[2]) zuerst benutzten salzsauren Metaphenylendiamin eine Substanz gefunden, welche in alkalischer Lösung weder von salpetriger Säure noch von Wasserstoffsuperoxyd gefärbt wird, dagegen sich mit Ozon burgunderroth färbt. Gewöhnlicher Sauerstoff färbt die Lösung ebenfalls, aber erst nach stundenlanger Einwirkung. Da aber die Färbung durch Ozon in kürzester Zeit hervorgebracht wird, so zeigt eine frisch bereitete Lösung unzweifelhaft Ozon an.

Man vermischt 90 ccm einer wässerigen Lösung, welche 0,1 bis 0,2 g des salzsauren Salzes enthält, mit 10 ccm einer 5 proc. Natronlauge und leitet die zu prüfende Luft durch die Mischung. Von dieser Lösung wendet man zu jedem Versuche 25 ccm an; diese Menge wird von 0,08 mg Ozon schon nach fünf Secunden gelbbraun gefärbt.

Eine Eigenschaft des Ozons, welche bei Gebrauch von Ozonapparaten zu beachten ist, ist die, Kautschuk heftig anzugreifen. Zur Vermeidung von Kautschukverbindungen benutzen C. Engler u. O. Nasse[3]) einen Quecksilberverschluss nach Art des in Fig. 22 abgebildeten. Ein kurzes Stück einer weiten Glasröhre wird unten durch einen Kork verschlossen, durch welchen die Glasröhre *a* bis in die über ihre Mündung gestülpte glockenförmige Erweiterung der Röhre *b* geht. Der Abschluss der Glocke wird durch Quecksilber gebildet.

Fig. 22.



Da aber Quecksilber durch Ozon ebenfalls angegriffen wird, so wird man in den Fällen, wo es auf quantitative Bestimmung des Ozons ankommt, zweckmässiger den von Eremin[4]) vorgeschlagenen Kitt, bestehend aus pulverisirtem Bimsstein, Paraffin, Wachs und Colophonium, anwenden.

Quantitative Bestimmung des Ozons.

Die Bestimmung des Ozons beschränkte sich früher fast nur auf die geringen, in der Luft natürlich vorkommenden Mengen dieses Körpers; dieselbe hat jedoch in neuerer Zeit erhöhtes Interesse gewonnen, seitdem man Ozon in grosser Menge zu technischen Zwecken

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 31, 3158 (1898). — [2]) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 5, 293 (1891). — [3]) Ann. d. Chem. 154, 217 (1870). — [4]) Chem. News 37, 205 (1878).

darstellt. Die Methoden zur Ermittelung des Ozongehaltes der Luft beruhen auf der Anwendung ozonempfindlicher Papiere, deren Färbung man mit einer Normalfarbenscala vergleicht.

Das Schönbein'sche Ozonometer besteht aus einer Reihe von Papierstreifen, welche mit den Nummern 0, 1, 2 ... bis 10 bezeichnet sind und deren Farbentöne von Weiss durch Hellblau bis zum dunkelsten Blau fortschreiten. Die zum Versuch benutzten Papierstreifen sind mit einer Lösung von 1 Thl. Jodkalium, 10 Thln. Stärke und 200 Thln. Wasser getränkt; nachdem man dieselben der Luft exponirt hat, vergleicht man den Farbenton mit denen der Scala und giebt das Resultat durch die betreffende Nummer der Scala an. Die Methode dürfte den heutigen Ansprüchen nicht mehr genügen, da, abgesehen von der oben erwähnten Empfindlichkeit des Jodkaliums gegen salpetrige Säure und Wasserstoffsuperoxyd, auch die mehr oder weniger alkalische Beschaffenheit des Jodkaliums, die Temperatur und der Feuchtigkeitsgehalt der Luft von Einfluss auf die Angaben des Papiers sind.

Die Methode von C. Wurster[1]) beruht ebenfalls auf der Anwendung einer Scala von gefärbten Papieren; jedoch unter Angabe der annähernden Gewichtsmengen des Ozons bezw. des activen Sauerstoffs. Das Papier ist mit einer Lösung von Tetramethylparaphenylendiamin getränkt, einem Körper, welcher durch Oxydation zunächst in eine blaue Verbindung umgewandelt wird. Die von Dr. Schuchardt in Görlitz in den Handel gebrachte Farbenscala wird in der Weise hergestellt, dass man auf das Papier eine bestimmte Menge einer titrirten Jodlösung einwirken lässt, aus deren Jodgehalt man also die Menge Sauerstoff berechnen kann, welche die Oxydation der Verbindung hervorgebracht hat. Die den Nummern 1 bis 8 der Scala entsprechenden Mengen activen Sauerstoffs liegen zwischen den Grenzen 0,002 mg und 0,0000005 mg.

Zur Ausführung einer Ozonbestimmung in der Luft bindet man ein Stück des farblosen sogenannten Tetrapapiers vor die eine Oeffnung eines 6 mm weiten Glasrohres, saugt am anderen Ende der Röhre ein bestimmtes Volumen Luft hindurch und vergleicht den entstandenen Farbenton des Papiers mit den Tönen der Scala.

Da das Tetrapapier aber auch von salpetriger Säure gefärbt wird, so bedeuten die mit demselben erhaltenen Resultate, genau genommen, die Mengen von activem Sauerstoff in der Luft.

Specielle Methoden.

Handelt es sich um Bestimmung von grösseren Mengen von Ozon, wie sie von den modernen Apparaten geliefert werden, so wird immer

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 921 (1888).

noch die Jodkaliummethode benutzt, indem man eine gemessene Menge des ozonisirten Gases, Luft oder Sauerstoff, entweder durch eine Lösung von Jodkalium leitet, oder mit letzterer Lösung schüttelt, und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt.

N. Teclu[1]) benutzt zur Ausführung der Schütteloperation eine Bürette mit zwei Glashähnen, welche sich von der in Fig. 16, S. 33 abgebildeten dadurch unterscheidet, dass an stelle des Trichters *A* ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr an den Hahn angeschmolzen ist, durch welches bei geöffneten Hähnen das Gas in die Pipette gesaugt oder gedrückt wird.

Um die Jodkaliumlösung in die Pipette zu bringen, muss das Gas in derselben zusammengedrückt werden, was Teclu auf folgende Weise bewerkstelligt. Man kehrt die Pipette um und füllt das Hahnrohr *DE* mit einer 2 proc. Jodkaliumlösung, bringt die Pipette wieder in ihre ursprüngliche Lage und befestigt sie mittelst eines über das Rohr *DE* geschobenen Stopfens luftdicht in einer Glasflasche von etwa 300 ccm Inhalt, welche zum Theil mit derselben Jodidlösung gefüllt ist. Diese Flasche besitzt einen seitlichen Tubulus über dem Boden, durch den sie mittelst eines Gummischlauches mit einer zweiten gleich grossen Flasche in Verbindung steht. Letztere enthält Quecksilber, welches beim Heben der Flasche in die erstere Flasche eindringt und die Luft über der Jodkaliumlösung comprimirt, so dass die Lösung, beim Oeffnen des unteren Hahnes, in die Pipette emporsteigt. Nachdem etwa 30 bis 40 ccm Jodkalium eingetreten sind, schliesst man den Hahn, nimmt die Pipette von dem Apparate ab und schüttelt sie etwa fünf Minuten lang. Darauf bringt man die Pipette über ein Becherglas, öffnet zunächst den unteren Hahn, alsdann den oberen und spült den ganzen Inhalt in das Glas, in welchem das ausgeschiedene Jod, nach dem Ansäuern der Lösung mit Essigsäure und dem Versetzen mit Stärkelösung, mit $\frac{n}{100}$-Thiosulfat gemessen wird.

Berechnung: Die zu grunde liegenden Gleichungen sind:

$$2\,KJ + O_3 + H_2O = 2\,KOH + O_2 + J_2 \quad . \;. \;. \quad (1)$$

$$2\,Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ \quad . \;. \;. \quad (2)$$

Gleichung (1) besagt, dass 2 At. freies Jod 1 At. übertragbarem Sauerstoff oder 1 Mol. Ozon (O_3) entprechen. (O_3 zerfällt in 1 Mol. O_2, welches frei, und 1 At. O, welches auf das Kalium übertragen wird.) In Gewichtsmengen ausgedrückt entsprechen daher 125,9 g Jod $\frac{3 \,.\, 15{,}88}{2} = 23{,}82$ g Ozon.

Aus Gleichung (2) folgt, dass 1 ccm verbrauchte *n*-Thiosulfatlösung 0,1259 g Jod anzeigt, oder, nach dem Vorhergehenden, 0,02382 g

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 39, 103 (1900).

Ozon. Benutzt man zur Titration $\frac{n}{100}$-Thiosulfat und verbraucht a ccm, so entsprechen dieselben 0,0002382 a g Ozon. Da 2 Liter Ozon dasselbe Gewicht haben wie 3 Liter Sauerstoff, also 3 . 1,42923 g wiegen, so wiegt 1 Liter Ozon $\frac{3 \,.\, 1{,}42923}{2}$ g = 2,1438 g. Hiernach ergiebt sich die gefundene Gewichtsmenge Ozon in Volumen mit Hülfe der Proportion:

$$2{,}1438 : 1000 = 0{,}0002382\,a : x, \text{ woraus } x = 0{,}1111\,a \text{ ccm Ozon.}$$

Diese Zahl giebt das Volumen Ozon, auf 0° und 760 mm reducirt, an, welches in dem angewandten Volumen Gas enthalten ist, wobei letzteres bei dem während des Versuchs herrschenden Barometerstande und Temperaturgrade gemessen wurde. Um vergleichbare Resultate bei Anstellung mehrerer Versuche zu erhalten, muss letzteres Volumen mit Hülfe der Reductionsformel Bd. I, S. 357 auf Normaldruck und -temperatur reducirt werden, wonach man das gefundene Volumen Ozon in Volumprocenten vom untersuchten Gase angeben kann.

Das Ansäuern der Lösung vor der Titration ist nöthig, weil bei der Einwirkung des Ozons auf das Jodkalium sich etwas Kaliumjodat (und Jodid) bildet, indem das nach der Gleichung (1) S. 65 frei gewordene Jod auf das Kaliumhydroxyd einwirkt, so dass also der in Jodat und Jodid übergeführte Theil Jod sich der Messung entziehen würde. Säuert man aber an, so wirken das gebildete Jodat und Jodid in der Art auf einander, dass die zu ihrer Bildung verbrauchte Menge Jod wieder in Freiheit gesetzt wird. Die beiden Vorgänge werden durch nachstehende Gleichungen veranschaulicht:

$$6\,KOH + 3\,J_2 = KJO_3 + 5\,KJ + 3\,H_2O \quad . \; . \; . \quad (1)$$

(in alkalischer Lösung),

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,C_2H_4O_2 = 6\,C_2H_3KO_2 + 3\,H_2O + 6\,J \quad (2)$$

(in saurer Lösung).

Die durch Formel (1) ausgedrückte secundäre Reaction ist nach O. Brunck[1]) jedoch nicht die einzige, welche bei der Einwirkung von Ozon auf neutrale Jodkaliumlösung stattfindet, sondern der chemische Vorgang ist ein recht complicirter und kann durch folgende Gleichungen dargestellt werden:

$$O_3 + 2\,KJ = 2\,J + K_2O + O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$
$$6\,J + 3\,K_2O = KJO_3 + 5\,KJ \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$
$$5\,O_3 + 2\,J = J_2O_5 + 5\,O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (3)$$
$$O_3 + K_2O = K_2O_2 + O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (4)$$
$$K_2O_2 + 2\,J = 2\,KJ + O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (5)$$
$$K_2O_2 + H_2O = H_2O_2 + K_2O \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (6)$$
$$O_3 + H_2O_2 = H_2O + 2\,O_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (7)$$

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 1832 (1900).

Dass die durch Gleichung (2) dargestellte secundäre Reaction zu keinem Fehler bei der Jodtitrirung Anlass giebt, weil letztere in angesäuerter Lösung vorgenommen wird, wurde schon S. 66 besprochen.

Was die Reaction (3) betrifft, so zeigt sich die Bildung von Jodpentoxyd an dem Auftreten von Nebeln, welche von dem Gasstrom mitgerissen werden [1]. Der hierdurch entstehende Jodverlust ist, wie durch directe Versuche ermittelt wurde, unbedeutend und könnte dadurch ganz vermieden werden, dass man an das Zersetzungsgefäss ein Röhrchen mit Glaswolle anschliesst und letztere nach beendigter Operation mit angesäuerter Jodkaliumlösung auswäscht.

Die in Gleichung (4) dargestellte Bildung von Kaliumsuperoxyd, K_2O_2, welche von Brunck nachgewiesen wurde, giebt Anlass zur Bildung von Jodkalium nach Gleichung (5), und die hierdurch gebundene Jodmenge ist für die Titration verloren.

Dass nach Gleichung (6) auch Wasserstoffsuperoxyd entsteht, ist ebenfalls von Brunck constatirt worden, und da dieser Körper nach Gleichung (7) einen Theil des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff verwandeln kann, so ist dessen Auftreten eine zweite Verlustquelle bei der Bestimmung.

Demnach sind also die Reactionen nach Gleichung (5) und (7) die Ursache eines Ozonverlustes bei der Anwendung einer neutralen Jodkaliumlösung zum Absorbiren des Ozons. Man muss daher nach Brunck die Jodkaliumlösung nicht erst, wie es bis dahin üblich war, vor der Titration, sondern schon vor der Einleitung des Ozons ansäuern, um die ganze, dem wirksamen Sauerstoff des Ozons äquivalente Menge Jod in Freiheit zu setzen. Hierbei ist es gleichgültig, ob man Schwefelsäure oder Essigsäure benutzt. Es empfiehlt sich, stets nur die berechnete Menge von Säure anzuwenden. Wenn das vorherige Ansäuern früher unterlassen wurde, so geschah dies aus dem Grunde, dass man einen Zerfall des dadurch frei gemachten Jodwasserstoffs unter der Einwirkung von Sauerstoff und Licht fürchtete. Dies findet jedoch nur in sehr concentrirter Jodkaliumlösung statt; der kleine Fehler, welcher wirklich entsteht, ist unbedeutend und kann durch einen blinden Versuch ermittelt und ausgeschaltet werden. Man braucht zu diesem Zwecke nur durch angesäuerte Jodkaliumlösung, von der Zusammensetzung der für den Versuch bestimmten, Sauerstoff oder Luft unter den Versuchsbedingungen zu leiten und die Thiosulfatmenge zu messen, welche zur Wegnahme der entstandenen Bläuung erforderlich ist.

Als passende Jodkaliumlösung empfiehlt Brunck eine solche, welche 32,952 g Jodkalium im Liter enthält $\left(\frac{2}{10}\text{-Normallösung}\right)$; nach

[1] Vergl. Engler und Wild, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 29, 1932, 1936 (1896).

beendigtem Versuche soll man nur einen aliquoten Theil der auf ein bestimmtes Volumen verdünnten Lösung zur Titration mit $\frac{n}{100}$-Thiosulfat verwenden, anstatt die gesammte Lösung mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat zu titriren.

Zur Absorption für salpetrige Säure, welche sich in den Ozoniseuren bilden kann, wäscht man den Gasstrom durch concentrirte Schwefelsäure, welche die salpetrige Säure absorbirt, ohne das Ozon anzugreifen. Ozon, welches frei ist von salpetriger Säure, stellt H. Moissan durch Einleiten von Fluorgas in auf 0^0 abgekühltes Wasser dar [1]).

Das nach erfolgter Titration mehr oder weniger schnell eintretende Nachbläuen der Lösung, welches man beobachtet, wenn die Jodausscheidung in neutraler Jodkaliumlösung stattgefunden hat, erklärt Brunck durch die Einwirkung des beim Ansäuern aus dem Kaliumsuperoxyd gebildeten Wasserstoffsuperoxyds auf die Jodwasserstoffsäure:

$$H_2O_2 + 2\,HJ = 2\,H_2O + 2\,J.$$

Diese Umsetzung findet in einer 5 proc. Jodkaliumlösung fast momentan statt, dauert bei verdünnteren Lösungen aber längere Zeit, so dass man in diesem Falle die Titration nicht sofort vornehmen darf.

Die Untersuchungen Brunck's zeigen, dass die Befolgung des bei denselben angewendeten Verfahrens, namentlich das Ansäuern des Jodkaliums vor der Absorption des Ozons zur Bestimmung des gesammten, durch die Lösung geleiteten Gases, von Wichtigkeit ist. Eine andere Frage ist die Erzeugung einer richtigen Durchschnittsprobe von dem aus dem Ozoniseur kommenden Gasstrome. Brunck hält es für zweckmässig, den ganzen Gasstrom während eines gemessenen Zeitintervalls durch die Jodkaliumlösung zu leiten, was natürlich einen grossen Aufwand an Jodkalium bedingt. Rabe [2]) zweigt vom Hauptstrome einen proportionalen Theilstrom ab und leitet diesen durch die Lösung. E. Ackermann [3]) saugt mittelst eines mit Wasser gefüllten Aspirators durch ein enges Rohr vier Liter der ozonisirten Luft, welche aus dem weiten, offenen Abzugsrohr des Ozoniseurs ausströmt, durch die Jodkaliumlösung und bestimmt die ganze Menge des durch das weite Rohr strömenden Gases durch Messung der Geschwindigkeit des Luftstromes und durch Berechnung. Bezüglich dieser rein technischen Schwierigkeiten muss auf die genannten Originalarbeiten verwiesen werden.

---

[1]) Compt. rend. **129**, 570 (1899). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 236. — [3]) Chem.-Ztg. **24**, 235 (1900).

Wasserstoff.

Allgemeine Eigenschaften und Nachweis.

Spec. Gewicht 0,069 26 (Luft = 1), Litergewicht 0,089 88 g [1]).

Der Wasserstoff besitzt als farb-, geruch- und geschmackloses, gegen Pflanzenfarben indifferentes, in Wasser sehr wenig lösliches Gas keine Eigenschaften, welche zum qualitativen Nachweis dienen könnten. Der qualitative Nachweis fällt mit der quantitativen Bestimmung zusammen und beruht entweder auf der durch Verbrennung mit Sauerstoff erfolgenden Bildung von Wasser oder auf der Absorption durch Palladium.

1 Vol. Wasser absorbirt zwischen 0 und 23,6° unter einem Druck von 760 mm Quecksilber nur 0,0193 Vol. Wasserstoff (Bunsen), Alkohol nimmt bei 20° ungefähr die dreifache Menge auf. Der Wasserstoff gehört daher zu den Gasen (Stickoxydul, Methan), welche in der Gasanalyse als nicht absorbirbar gelten.

Quantitative Bestimmung des gasförmigen Wasserstoffs.

a) Durch Verbrennung mittelst des Inductionsfunkens.

Gesetzt, man wollte reinen Wasserstoff durch Verbrennung mit Sauerstoff bestimmen, so müsste man zur Erzielung einer vollständigen Verbrennung, nach der Gleichung:

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2\,H_2} + \underset{1\ \text{Vol.}}{O_2} = \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,H_2O},$$

auf 1 Vol. Wasserstoff, $^1/_2$ Vol. Sauerstoff hinzufügen. Man nimmt stets einen Ueberschuss an Sauerstoff, der jedoch nach Bunsen den drei- bis vierfachen Betrag des zu bestimmenden Wasserstoffs nicht übersteigen soll. Das Volumen des Wasserstoffs wird gefunden durch Multiplication des bei der Verbrennung verschwundenen Gasvolumens mit $^2/_3$. Mischt man das zu verbrennende Gas anstatt mit reinem Sauerstoff, mit Luft, so kann, wenn man die Verbrennung durch Explosion bewirkt hat, die Verbrennungstemperatur so hoch steigen, dass Salpetersäurebildung stattfindet, was aber durch Zusatz eines grösseren

[1]) Die Zahl 0,089 88 ist das Mittel aus den in guter Uebereinstimmung gefundenen Zahlen einer Anzahl Beobachter (Regnault, Jolly, Leduc, Rayleigh, Morley u. A.).

Luftvolumens vermieden werden kann, weil in diesem Falle das Gemisch weniger heftig explodirt. Man muss daher nach erfolgter Verbrennung das Verhältniss des Stickstoffs zum verbrannten Knallgas berechnen, und falls dasselbe kleiner als 10 : 6 (nach Hempel) gefunden wird, den Versuch wiederholen, indem man so viel Luft zumischt, dass dieses Verhältniss, oder ein grösseres erreicht wird.

Will man den Wasserstoff auf die gedachte Art in einem Gasgemisch bestimmen, in welchem derselbe nur einen geringen Procentsatz ausmacht, so ist man genöthigt, nachdem die Luft oder Sauerstoff zugefügt und das Gesammtvolumen gemessen worden, noch so viel elektrolytisches Knallgas hinzuzufügen, dass ein verbrennliches Gasgemisch hergestellt wird. Da das Knallgas bei der Verbrennung vollständig verschwindet, so braucht das Volumen desselben für die Rechnung nicht berücksichtigt zu werden.

Was nun die Ausführung des Versuches anlangt, so können die Mischung, das Messen und die Verbrennung in der Eudiometerröhre ausgeführt werden. Man verfährt jedoch häufiger in der Art, dass man die Operationen des Messens und Mischens in der Gasbürette, S. 3, vornimmt und das Gasgemisch behufs Verbrennung in die Explosionspipette von Hempel überführt. Letzterer Apparat (Fig. 23) besteht aus der dickwandigen Explosionskugel *a* und der Niveaukugel *b*, welche durch einen starken Gummischlauch mit einander verbunden sind. Die Kugel *a* mündet nach oben in das heberförmige Capillarrohr, wie bei einer gewöhnlichen Absorptionspipette (Fig. 2, S. 4), besitzt aber bei *c* zwei eingeschmolzene Platindrähte, deren Enden im Innern etwa 2 mm von einander abstehen, während die äusseren Enden entweder, wie in der Figur zu Oesen umgebogen sind, oder besser zu zwei am Gestelle befestigten Klemmschrauben führen, an welche die Drähte eines Inductionsapparates angeschlossen werden können. Unterhalb der Kugel befindet sich ein Glashahn *d*. Als Sperrflüssigkeit wird Quecksilber benutzt, weil dadurch die Möglichkeit gegeben ist, Kohlendioxyd, das sich bei der Explosion von Gasgemischen gebildet haben kann, nachträglich zu bestimmen, während Wasser, unter dem bei der

Fig. 23.

Explosion stattfindenden Druck, bedeutende Mengen Kohlendioxyd absorbiren würde.

Nachdem man das zu prüfende Gas in das Messrohr der Gasbürette gesogen und das Volumen V desselben abgelesen hat (vergl. S. 6), saugt man durch Tieferstellen des Niveaurohrs Luft in das Messrohr, bis dasselbe ungefähr bis zum untersten Theilstrich mit Gas gefüllt ist, und liest das Gesammtvolumen V' ab.

Das anzuwendende Volumen der Gasprobe richtet sich nach dem Gehalt an Wasserstoff. Vorausgesetzt, dass das Gas aus reinem Wasserstoff besteht, so wird man in eine Bürette von 100 ccm Inhalt höchstens etwa 25 ccm Gas einfüllen können, da man auf 2 Vol. Wasserstoff 1 Vol. Sauerstoff oder 5 Vol. Luft bedarf und überdies einen Ueberschuss der letzteren zufügen muss. Thatsächlich muss man, im Falle von reinem Wasserstoff, zur Vermeidung von Salpetersäurebildung noch etwas weniger nehmen, etwa 20 ccm.

Bevor man das explosive Gasgemisch in die auf der Holzbank (Fig. 4, S. 7) stehende Explosionspipette bringt, füllt man letztere, bei geöffnetem Hahn d, durch Heben der Niveaukugel b bis in die Capillare mit Quecksilber, schliesst den Hahn d und stellt die Niveaukugel auf die Holzbank. Alsdann verbindet man die Pipette mit dem Messrohr, wie in Fig. 4, S. 7 angedeutet, öffnet den Glashahn d, führt das Gasgemisch in die Kugel a über und sperrt die Verbindung zwischen Pipette und Bürette ab. Ist das Gasgemisch reich an Wasserstoff, so verdünnt man dasselbe, um die Heftigkeit der Explosion zu mässigen, durch Senken der Niveaukugel b, worauf man den Hahn d schliesst und den Funken eines Inductionsapparates zwischen den Platinspitzen überspringen lässt. Der unverbrannte Gasrest wird schliesslich durch Heben der Niveaukugel wieder in das Messrohr zurückgeführt und das Volumen V'' abgelesen. Der durch Verbrennung verschwundene Wasserstoff beträgt $^2/_3$ $(V' - V'')$, woraus sich der im Volumen V enthalten gewesene Procentgehalt berechnen lässt.

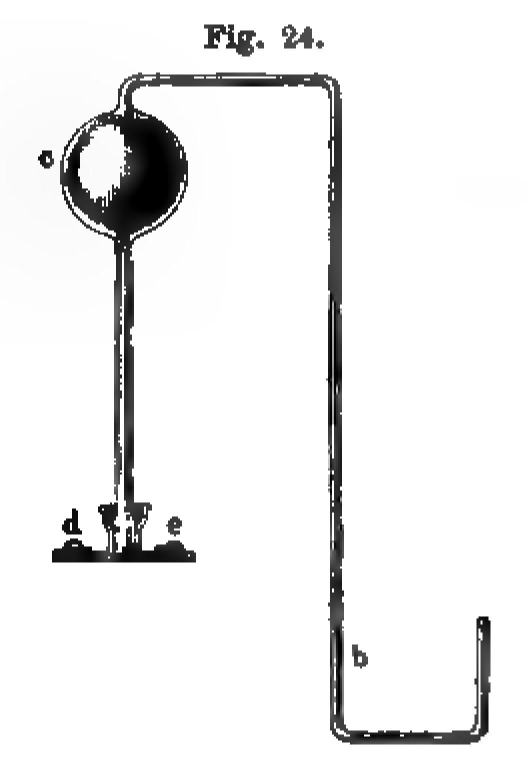
Es wurde oben (S. 70) bemerkt, dass man einem nicht explosiven Gasgemisch Knallgas zumischen müsste, um dasselbe verbrennbar zu machen. Diese Operation ist leicht auszuführen, wenn man die Verpuffung in einer Eudiometerröhre über Quecksilber vornimmt, da man in diesem Falle das aus dem Knallgasentwickler (Fig. 24, a. f. S.) kommende Knallgas direct in das in der Quecksilberwanne stehende Eudiometerrohr einleiten kann. Beim Gebrauch von Hempel's Bürette und Explosionspipette ist dies weniger leicht zu bewerkstelligen, und man setzt in diesem Falle besser reines Wasserstoffgas zu, siehe weiter unten.

Benutzt man elektrolytisches Knallgas, so ist zu beachten, dass demselben kein Ozon, welches sich bei der Entwicklung stets in geringer Menge bildet, beigemengt sein darf, weil das Ozon, beim Durchleiten des Gases durch Quecksilber, letzteres oxydirt; es würde somit ein Knallgas zugeführt, welches eine dem zerstörten Ozon entsprechende

Menge von überschüssigem Wasserstoff enthält, die auf Kosten des zugeführten Sauerstoffs verbrennen müsste. Ist diese Menge auch gering — Hempel fand durch directen Versuch 0,7 ccm überschüssigen Wasserstoff in 1 Liter Knallgas — so lässt sich der Fehler doch leicht gänzlich vermeiden, wenn man den Apparat Fig. 24 benutzt, dessen Ableitungsrohr Hempel mit einer etwa 50 ccm fassenden Kugel c versehen hat. Füllt man den Apparat mit Knallgas an und lässt ihn etwa 12 Stunden im zerstreuten Tageslichte stehen, so zerfällt das Ozon wieder, und man hat alsdann bei mässiger Entnahme von Knallgas (etwa 40 ccm während 24 Stunden) immer reines Knallgas vorräthig, welches durch das beim Gebrauche entwickelte ozonhaltige ausgetrieben wird.

Der Zusatz von Wasserstoff behufs Herstellung eines explosiven Gasgemisches wird in bequemer Weise mittelst Hempel's Wasser-

Fig. 24. Fig. 25.



stoffpipette bewirkt, deren Construction aus Fig. 25 leicht ersichtlich ist. Der Rohransatz g ist mit einem Kautschukstopfen verschlossen, durch welchen ein Glasstab h bis oben in die Kugel e geführt ist. Der Glasstab dient dazu, die die Kugeln e und f verbindende Glasröhre zu verengen, um dadurch das bei umgekehrtem Apparate in die Kugel e eingefüllte Zink am Herabfallen zu verhindern. Dem chemisch reinen Zink mengt man zur Beförderung der Gasentwicklung einige Platinblechschnitzel bei. In die Kugel b füllt man reine, verdünnte Schwefelsäure (1 : 10) ein. Nachdem die Luft aus der Kugel e verdrängt ist,

verschliesst man i durch ein Stück Kautschukschlauch mit Quetschhahn und kann nun durch Anschliessen der Pipette an die Gasbürette (vergl. Fig. 4, S. 7) in letztere ein beliebiges Volumen Wasserstoff eintreten lassen. Dieses Volumen muss natürlich gemessen werden, weil es bei der Berechnung in Abzug zu bringen ist.

Bezeichnet V' das Gasvolumen im Messrohr der Bürette nach Zulassung der Luft, V'' das Gesammtvolumen nach Zulassung des Wasserstoffs und V''' das Volumen des Gasrestes nach der Explosion, so ist das Volumen des in der Gasprobe vorhanden gewesenen Wasserstoffs gleich $^2/_3\,(V'' - V''') - (V'' - V')$, woraus sich der Procentgehalt an Wasserstoff in dem gemessenen Volumen V der Probe berechnen lässt.

b) Bestimmung des Wasserstoffs durch Verbrennung mittelst Palladium.

Man kann den Wasserstoff auch ohne Explosion verbrennen, indem man von der Eigenschaft des Palladiums, die Verbindung des Gases mit Sauerstoff unterhalb der Entflammungstemperatur zu bewirken, Gebrauch macht. Diese Methode lässt sich mit viel einfacheren Apparaten als das Explosionsverfahren ausführen und bietet ausserdem den grossen Vortheil, den Wasserstoff in einem Gasgemenge, welches Methan enthält, allein zu verbrennen, was durch Explosion nicht möglich ist. Wasserstoff und Methan sind aber gerade die beiden verbrennbaren Gase, welche neben dem unverbrennlichen Stickstoff, nach der Behandlung eines Gasgemisches mit Absorptionsmitteln, zurückbleiben. Dieses Verfahren, welches als fractionirte Verbrennung bezeichnet wird, lässt sich auf zweierlei Art ausführen.

Cl. Winkler benutzt das Palladium in Form feinster Vertheilung als Palladiumasbest, welcher in einem gläsernen Capillarrohr zwischen die Hempel'sche Bürette und eine mit Wasser gefüllte Pipette eingeschaltet wird.

Zur Darstellung von Palladiumasbest löst man Palladiumchlorür, erhalten durch Auflösen von 1 g Palladium in Königswasser und Verdampfen zur Trockne, in möglichst wenig Wasser auf, versetzt mit einigen Cubikcentimetern kalt gesättigter Lösung von Natriumformiat und macht das Ganze mit Natriumcarbonat stark alkalisch. In diese Lösung bringt man weichen, langfaserigen Asbest, trocknet die dickbreiige Masse in gelinder Wärme ein, wobei sich das reducirte schwarze Palladium auf die Asbestfaser niederschlägt, und befestigt dasselbe auf der Faser durch vollkommenste Austrocknung im Wasserbade. Darauf bringt man die Masse auf einen Glastrichter und wäscht die Salze mit Wasser vollständig aus.

Von dem so erhaltenen Palladiumasbest legt man einige Fasern auf die Länge von etwa 4 cm auf glattes Filtrirpapier, befeuchtet dieselben mit Wasser und dreht sie durch Darübergleiten mit dem Finger zu einem Schnürchen von der Dicke eines Zwirnsfadens zusammen,

welches man mit Hülfe der Pincette in ein gerades Stück Glasrohr von etwa 1 mm Lichtweite, 2 mm Wandstärke und 15 cm Länge gleiten lässt. Nachdem man den Asbestfaden durch Aufklopfen und mit Hülfe von eingespritztem Wasser in die Mitte der Röhre gebracht hat, trocknet man in der Wärme aus und biegt die Rohrenden auf 3,5 bis 4 cm rechtwinklig um.

Diese Verbrennungscapillare schaltet man an Stelle des Verbindungsrohres *F* (Fig. 4, S. 7) zwischen Messrohr und Pipette ein, erhitzt die Stelle, an welcher sich der Asbest befindet, ganz gelinde eine bis zwei Minuten lang mit Hülfe einer kleinen Flamme, ohne den Asbest zum Glühen zu bringen, und führt dann das mit Luft gemischte Gas (vergl. S. 71) langsam in die Pipette über. Während dieser Operation wird das schwache Erhitzen des Capillarrohrs fortgesetzt und etwa sich absetzendes Wasser vorsichtig durch Verdampfen ausgetrieben. Das von dem Gasstrome zuerst getroffene Ende des Asbestschnürchens geräth in deutliches Glühen, ohne dass eine Explosion oder eine Verbrennung von Sumpfgas zu befürchten wäre, da die Verbrennungstemperatur des letzteren bei 790° liegt. Sobald man nach zweimaligem Hin- und Herführen des Gases keine Volumverminderung im Messrohr mehr wahrnimmt, schliesst man den Quetschhahn an letzterem, liest die Contraction ab und berechnet sie auf Wasserstoff (S. 69).

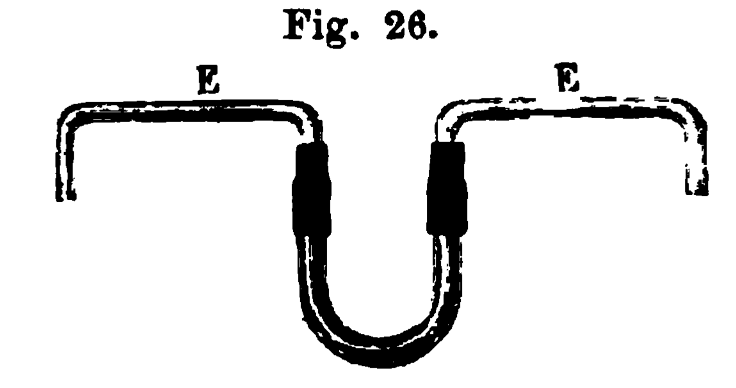
W. Hempel hält das beschriebene Verfahren für zweckmässig, wenn es sich nur um Verbrennung von Wasserstoff handelt; bei einer fractionirten Verbrennung neben Methan findet dieser Autor jedoch eine Schwierigkeit in der Einhaltung der Temperaturgrenzen, innerhalb deren Methan nicht zur Verbrennung gelangt, und zieht die Anwendung des Palladiums in der nachstehend von ihm angegebenen Weise vor, bei welcher eine Ueberhitzung des Metalls sich mit grösserer Sicherheit vermeiden lässt.

Anstatt des vorhin beschriebenen Palladiumasbestes, welcher mit unoxydirtem Palladiumschwamm imprägnirt ist, und welcher zur Einleitung der Verbrennung des Wasserstoffs durch Erhitzen auf die Reactionstemperatur gebracht werden muss, verwendet Hempel oberflächlich oxydirten Palladiumschwamm. Derselbe wird erhalten, indem man Palladiumschwamm bis zur Rothgluth erhitzt und langsam abkühlen lässt, wobei er sich mit einer schwarzen Oxydulschicht überzieht. Dieser oxydirte Palladiumschwamm hat die Eigenschaft, die Verbrennung eines Gemisches von Wasserstoff mit überschüssigem Sauerstoff, sowie eines Gemisches von Wasserstoff, Methan und der zu ihrer Verbrennung erforderlichen Menge Sauerstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur einzuleiten, dabei sich aber so stark zu erhitzen, dass die Verbindung unter Explosion erfolgt. Ein Gemisch von Methan mit Sauerstoff beginnt erst bei etwa 200° zu verbrennen.

Mischt man jedoch die brennbaren Gase, anstatt mit Sauerstoff, mit Luft, so beginnt die Verbrennung des Wasserstoffs ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur, und man kann das Gemisch bis auf 100° erhitzen, ohne dass eine Explosion eintritt und ohne dass das Methan angegriffen wird, während der Wasserstoff vollständig verbrennt, und zwar bei jedem beliebigen Verhältniss von Wasserstoff und Methan.

Zur Ausführung des Versuches benutzt man ein U-Rohr (Fig. 26), welches mit $^1/_2$ g oxydirtem Palladiumschwamm beschickt und mittelst zweier Capillarröhren *E*, *E* zwischen Bürette und Pipette (Fig. 4, S. 7) geschaltet wird. Behufs Abkühlung lässt man das U-Rohr in ein Becherglas mit Wasser von Zimmertemperatur tauchen und führt das Gasgemisch so langsam über das Metall, dass letzteres gar nicht oder nur an einigen Stellen vorübergehend zum Glühen kommt. Das Wasser im Becherglase kann auch die Temperatur von 100° haben. Ein einmaliges Ueberleiten genügt gewöhnlich zur vollständigen Verbrennung.

Fig. 26.



c) Bestimmung des Wasserstoffs durch Absorption mit Palladium.

Es wurde S. 69 erwähnt, dass der Wasserstoff zu den bei der Gasanalyse nicht absorbirbaren Gasen Stickstoff und Methan gezählt werde. Nun besitzt derselbe aber die merkwürdige Eigenschaft, von Metallen, namentlich von Palladium, in grosser Menge absorbirt zu werden, und dieser Umstand ist von W. Hempel[1]) benutzt worden, um den Wasserstoff von den beiden genannten Gasen durch Absorption zu trennen. Dieser Absorptionsprocess wird jedoch, wie sogleich gezeigt wird, durch eine theilweise Verbrennung eingeleitet.

Hempel benutzt hierzu das S. 74 beschriebene, durch Glühen oberflächlich oxydirte Palladium. Leitet man über dasselbe, bei gewöhnlicher Temperatur, Wasserstoff, so verbindet sich ein Theil desselben mit dem Sauerstoff des Palladiumoxyduls zu Wasser, und das Oxydul wird zu metallischem Palladium reducirt. Durch den Verbrennungsprocess wird aber die Temperatur des Palladiums so sehr gesteigert, dass das Metall grosse Mengen Wasserstoff absorbirt (occludirt).

Dasselbe findet statt, wenn ein Gemisch von Wasserstoff, Methan und Stickstoff über das oxydirte Palladium geleitet wird (während nicht oxydirtes Palladium ohne jede Einwirkung ist).

Die Reaction findet jedoch nicht statt, wenn das Gemenge, ausser den drei genannten Gasen, noch Spuren gewisser anderer Gase enthält. Letzteres ist nun in der Regel der Fall, wenn das Gemenge als Rest

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 636 (1879).

eines complicirten Gasgemisches, dem man die absorbirbaren Bestandtheile nach und nach entzogen hat, erhalten wurde. Der Gasrest kann in diesem Falle unmessbare Spuren von Kohlendioxyd, schweren Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff und Kohlenoxyd enthalten. Es können ferner aus den angewandten Absorptionsmitteln Spuren von Salzsäure- oder Ammoniakdämpfen hinzugetreten sein. Unter diesen Umständen tritt keine Erwärmung des oxydirten Palladiums und folglich keine Absorption von Wasserstoff ein, aus dem Grunde, weil die Spuren der oxydirbaren Gase eine ebenso grosse oder noch grössere Affinität zum Sauerstoff des Palladiumoxyduls haben, wie der Wasserstoff, so dass dieselben zuerst auf Kosten des Palladiumoxyduls verbrennen und dann nicht genug Wärme entwickelt werden kann, um die Occlusion des Wasserstoffs zu ermöglichen.

Wie Hempel gezeigt hat, lässt sich der Wasserstoff durch die erwähnte Reaction scharf trennen

1) von Methan und Stickstoff,

2) von Aethylen und Stickstoff,

3) von Kohlendioxyd und Stickstoff, wobei Wasserdämpfe und Spuren von Ammoniak nicht schaden. Kohlenoxyd hingegen, sowie grosse Mengen von Benzol- und Alkoholdämpfen und Spuren von Salzsäure verhindern die Reaction.

Was den Sauerstoff anlangt, so muss dieses Gas so vollständig wie möglich entfernt sein, da schon S. 75 ausgeführt wurde, dass dasselbe vollständig zu Wasser verbrennt, wobei nahe der Glühhitze liegende Temperaturen erzeugt werden können, bei denen auch das Methan verbrennt.

Aus dem Gesagten folgt, dass es zum Gelingen der Trennung zunächst erforderlich ist, die absorbirbaren Gase so vollständig wie möglich zu entfernen und sich bei der Absorption des Kohlenoxyds nur des ammoniakalischen (nicht des salzsauren) Kupferchlorürs zu bedienen. Die Wirkung der dann noch eventuell vorhandenen Spuren Sauerstoff verbrauchender Gase macht man dadurch unschädlich, dass man die Menge des Palladiumoxyduls genügend gross nimmt, indem man 4 bis 5 g Palladiumschwamm anwendet, den man auf dem Deckel eines Platintiegels in Mengen von etwa 1 g nahe bis zum Glühen erhitzt (vergl. S. 74). Ferner hilft man der Temperaturerhöhung dadurch nach, dass man das mit Palladium beschickte Rohr in Wasser von 90 bis 100° eintaucht. Hierdurch wird sowohl die Verbrennung der Gasreste eingeleitet als auch später die Reactionstemperatur gemässigt.

Zur Ausführung des Versuches benutzt man den Fig. 27 abgebildeten Apparat. Das U-förmige Rohr *H*, welches den oxydirten Palladiumschwamm enthält, hat eine lichte Weite von 4 mm und 20 cm Gesammtlänge. Dasselbe wird mittelst der Capillaren *E*, *E* zwischen die mit dem Gasgemenge gefüllte Bürette *b* und die mit Wasser bis *i* gefüllte Gaspipette *B* geschaltet. Das Rohr *H* wird in ein Becherglas mit

Wasser von 90 bis 100° gestellt und nun das Gas, nach dem Oeffnen des Quetschhahns *d*, dreimal durch die U-Röhre hin- und hergetrieben. Im übrigen vergl. S. 7. Danach ersetzt man das heisse Wasser durch solches von Zimmertemperatur und kühlt den Gasrest durch zweimaliges Hin- und Herleiten auf gewöhnliche Temperatur ab. Nachdem man durch Senken von *a* das Wasser in der Pipette wieder bis zum Punkte *i* gebracht hat, schliesst man den Quetschhahn *d*, bringt die Wasseroberflächen in *a* und *b* in eine Ebene und liest das Volumen des Gasrestes ab.

Die gefundene Volumenverminderung setzt sich zusammen aus dem Wasserstoff des Gasgemenges plus dem Sauerstoff der Luft, welche sich in dem U-Rohre befand. Um diese Sauerstoffmenge ein- für allemal zu bestimmen, verfährt man in folgender Weise. Man verschliesst den einen Schenkel des U-Rohres durch Gummischlauch und Glasstab und stellt das mit Palladium beschickte Rohr in ein Glas mit Wasser von etwa 9°, wobei der andere Schenkel geöffnet bleibt, so dass die im Rohre enthaltene Luft die Temperatur von etwa 9° annimmt. Alsdann verbindet man den offenen Schenkel mittelst eines Capillarrohres mit der ganz mit Wasser gefüllten Bürette *b*, stellt das U-Rohr in siedendes Wasser und misst in der Bürette *b* die Ausdehnung, welche die Luft im U-Rohre infolge der Temperaturerhöhung von 91° erlitten hat. Aus der Formel $V_{100^0} = V_{9^0}\,(1 + 0{,}00367 \,.\, 91) = 1{,}334\, V_{9^0}$ ergiebt sich, dass die Volumzunahme $0{,}334\, V_{9^0}$, also $^1/_3$ des ursprünglichen Volumens betragen würde, wenn das in die Bürette übergetretene Gas die Temperatur von 100° hätte. Die Temperatur desselben wird aber bei der Messung die Zimmertemperatur, etwa 20° sein, so dass ein kleineres Volumen gemessen wird: $\frac{0{,}334}{1 + 0{,}00367\,(100 - 20)} = 0{,}26$, also etwa ein Viertel des ursprünglich im U-Rohr enthaltenen Luftvolumens. Man hat demnach das in der Bürette gemessene Luftvolumen mit 4 zu multipliciren, um das Gesammtluftvolumen des U-Rohres zu erhalten, und den fünften Theil dieses Volumens als Sauerstoff von der beim obigen Versuch erhaltenen Volumverminderung abzuziehen. Diese Correction ist genügend genau, da der Gesammtluftgehalt des U-Rohres etwa 2 ccm, also das in Abzug zu bringende Sauerstoffvolumen etwa 0,4 ccm beträgt. Es muss nur dafür gesorgt werden, dass bei der Bestimmung dieser Correction das Palladium vollständig wasserfrei ist, weil sonst bei der Erhitzung desselben auf 100° durch die Tension des Wasserdampfes ein erheblicher Fehler entstehen würde[1]).

Nach beendigtem Versuche kann das reducirte Palladium leicht wieder in die wirksame Form zurückgeführt werden, indem man zunächst Luft über dasselbe leitet, wodurch nicht allein der durch Occlusion aufgenommene Wasserstoff vollständig verbrannt wird, sondern durch die dabei stattfindende Temperaturerhöhung das Palladium sich auch wieder mit einer Oxydulschicht überzieht. Nachdem man den Wasserdampf und etwa vorhandene Feuchtigkeit vollständig entfernt hat, schüttet man den staubförmigen Palladiumschwamm auf den Deckel eines Platintiegels und befördert die oberflächliche Oxydation durch Erhitzen, wie S. 76 beschrieben wurde.

Wie der aus Stickstoff und Methan bestehende Gasrest weiter zu analysiren ist, wird später ausgeführt werden.

---

[1]) Eine andere Methode zur Bestimmung eines schädlichen Raumes siehe unter „Stickstoff“.

Specielle Methoden.

Bestimmung des Wassers.

Bei der Wasserbestimmung in festen Substanzen, Syrupen und Lösungen kommen zwei allgemeine Methoden in betracht: die Bestimmung aus dem Gewichtsverlust, die indirecte Methode, und die Bestimmung durch directe Wägung des Wassers.

A. Die indirecte Wasserbestimmung. Diese Methode, welche darin besteht, das Wasser aus einer gewogenen Menge der Substanz durch Erhitzen auszutreiben und den Gewichtsverlust zu bestimmen, hat den Vorzug der Einfachheit, verlangt aber, dass man die Natur der Substanz genau kennt, um zu beurtheilen, ob durch die Erhitzung nicht andere flüchtige Bestandtheile ausgetrieben werden und ob nicht etwa Sauerstoff aufgenommen wird. Es kommt ferner in betracht, ob es sich nur darum handelt, den gesammten Wassergehalt in einer Operation zu bestimmen, oder ob man durch Bestimmung der bei verschiedenen Temperaturen austreibbaren Mengen Wasser einen Schluss auf die Constitution des Körpers machen will. Von letzterem Gesichtspunkte aus ist bei dem Wassergehalt fester Körper zu unterscheiden zwischen Krystallwasser und Constitutionswasser (vergl. auch Bd. I, S. 588). Künstlich dargestellte Verbindungen enthalten meist nur Krystallwasser, während die in der Natur vorkommenden wasserhaltigen Verbindungen, z. B. viele Silicate, eine oder beide Arten enthalten. Das Krystallwasser lässt sich im allgemeinen bei niedrigeren Temperaturen austreiben als das Constitutionswasser, welch letzteres in chemischer Verbindung mit den Bestandtheilen des Minerals, z. B. mit der Kieselsäure, mit Magnesia, Manganoxyd, Thonerde, Eisenoxyd, auftritt. Das Nähere hierüber siehe bei dem Artikel Silicate. Aber auch von dem Krystallwasser entweicht bei gewissen Salzen ein Theil bei einer bestimmten niedrigeren Temperatur als der Rest, so dass das fester gebundene Wasser mit dem Salz noch eine constante Verbindung bildet.

Ausser den erwähnten Fällen, in welchen das Wasser als mehr oder weniger fest gebundener Bestandtheil der Substanzen auftritt, bietet sich in der Analyse der viel häufiger vorkommende Fall dar, wo das Wasser nur einen zufälligen Bestandtheil der Substanz — die Feuchtigkeit — bildet, indem es von der Substanz mechanisch eingeschlossen oder infolge Anziehung aus der Luft hinzugekommen ist. Auf die Feuchtigkeit muss bei der Analyse stets Rücksicht genommen werden, und wenn dieser Wassergehalt nicht quantitativ bestimmt zu werden braucht, so muss doch wenigstens die Substanz in einen Zustand der Trockenheit übergeführt werden, welcher behufs Controle der Analyse sich mit Sicherheit immer wieder herstellen lässt.

Körper, welche kein Krystallwasser enthalten und welche beim Erhitzen weder flüchtige Bestandtheile abgeben, noch Sauerstoff oder Kohlendioxyd aus der Luft aufnehmen, werden am einfachsten durch schwaches Glühen im Porcellan- oder Platintiegel getrocknet. Sicherheit über die Vollständigkeit des Trocknens erhält man nur dadurch, dass man die Operation nach jedesmaligem Wägen der im Exsiccator erkalteten Substanz so oft wiederholt, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist, wobei zugleich der Feuchtigkeitsgehalt berechnet werden kann. Welche Vorsicht hierbei in einzelnen Fällen zu beobachten ist, geht aus der Bd. I, S. 881 und 882, Anmerkung [1]) beschriebenen Trocknung des Natriumcarbonats hervor. Ferner ist zu beachten, ob die Substanz die Eigenschaft besitzt, zu decrepitiren, in welchem Falle ein Trocknen bei allmählich gesteigerter Temperatur im Luftbade vorhergehen muss.

Dasselbe Verfahren dient zur Bestimmung des gesammten Krystallwassers eines Salzes. Da die Salze jedoch ausser ihrem Krystallwasser auch Feuchtigkeit in Form von eingeschlossenem Wasser enthalten können, so ist grosse Aufmerksamkeit auf die Art des Trocknens zu verwenden. Verliert ein Salz sein Krystallwasser schon bei gewöhnlicher Temperatur an trockner Luft (z. B. krystallisirtes Natriumcarbonat, -sulfat, -phosphat), so bleibt nichts übrig, als die Substanz fein zu pulvern und stark zwischen Filtrirpapier zu pressen und das Pulvern und Pressen zwischen frischem Papier so oft zu wiederholen, als das Papier noch Feuchtigkeit annimmt. Soll in solchen Salzen Feuchtigkeit und Krystallwasser ermittelt werden, so kann dies in der Weise geschehen, dass man in der wie vorhin getrockneten Substanz durch Erhitzen das Krystallwasser, und in einer anderen, nicht getrockneten Probe durch Erhitzen den Gesammtwassergehalt bestimmt, woraus sich die Feuchtigkeit durch die Differenz ergiebt. Dass bei dem Trocknen zwischen Papier keine absolut genauen Resultate zu erwarten sind, leuchtet ein, ganz abgesehen davon, dass die beim Pulvern der Substanz erzeugte Wärme zu kleinen Krystallwasserverlusten Anlass geben kann. Verwittert ein Salz an gewöhnlicher Luft nicht, wohl aber in der trocknen Luft des Exsiccators (z. B. Magnesiumsulfat, Seignettesalz), so kann man das zwischen Filtrirpapier gepresste Pulver auf einem Uhrglase so lange an der Luft stehen lassen, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist.

Schneller und genauer lässt sich das Trocknen, bezw. die Bestimmung der Feuchtigkeit ausführen, wenn ein Salz das Trocknen im Exsiccator verträgt, ohne zu verwittern, oder wenn die Substanz, wie z. B. Erzproben, bei 100° oder höher im Trockenschranke erhitzt werden kann, ohne eine Veränderung zu erleiden. Gewisse Substanzen verlieren ihre Feuchtigkeit bei 100° nur sehr langsam oder unvollständig; man erhitzt sie deshalb bei 110°, 120° oder allgemein so hoch, als es ohne Gefahr, Zersetzung zu bewirken, geschehen kann. Auch kann das Trocknen in gewissen Fällen durch Ueberleiten eines für die

Substanz indifferenten Gasstromes (Luft, Wasserstoff, Kohlendioxyd) über die in einem röhrenförmigen Apparat erhitzte Probe beschleunigt werden. Da es in allen Fällen darauf ankommt, das Trocknen bei der jeweiligen Temperatur bis zur Gewichtsconstanz zu wiederholen, so muss man die Gewissheit haben, dass die vom Thermometer angezeigte Temperatur auch in allen Theilen der Probe vorhanden ist. Wägt man, wie es bei technischen Proben häufig erforderlich ist, grössere Mengen einer voluminösen, schlecht wärmeleitenden Substanz in einem Wägeglas ab, so kann ein ausserhalb der Substanz befindliches Thermometer die gewünschte Temperatur längst anzeigen, während das Innere der Probe noch nach stundenlangem Erhitzen die Temperatur nicht erlangt hat. Man thut in solchen Fällen, z. B. beim Trocknen von Holzfaser, gut, das Thermometergefäss in das Innere der Probe einzuführen und die Temperatur des Luftbades langsam bis zur gewünschten Höhe zu steigern. Allgemeine Regeln lassen sich in anbetracht der grossen Verschiedenheit, welche die Substanzen bezüglich der Wasserabgabe zeigen, nicht aufstellen, und häufig werden sogar wissenschaftlich genau festgestellte Methoden aus technischen Gründen durch conventionelle Methoden ersetzt, wie gelegentlich der Trocknung des Braunsteins, Bd. I, S. 387, gezeigt wurde.

Die Bestimmung des Wassers in syrupartigen, hygroskopischen Substanzen verlangt, da sie nach der gewöhnlichen Austrocknungsmethode sehr zeitraubend ist, die Anwendung von Kunstgriffen. Man verfährt z. B. in der Weise, dass man die Substanz, z. B. irgend einen Zuckersyrup oder Extract, mit einer gewogenen Menge von ausgeglühtem Quarzsand vermischt, so dass die Substanz sich in einem Zustande grosser Zertheilung befindet, wie er bei festen Körpern durch die Operation des Pulverns erzielt wird. Die Austrocknung wird dadurch erheblich beschleunigt.

Ein noch wirksameres Verfahren besteht darin, den Syrup mit einer leicht flüchtigen Flüssigkeit, z. B. Alkohol, zu vermischen und diese — zuletzt im luftverdünnten Raume — abzudestilliren, wobei das Wasser des Syrups viel leichter mit verdampft als in Abwesenheit von Alkohol. Bei dieser Operation verwandelt sich die Substanz nach den im hiesigen Laboratorium gemachten Erfahrungen in eine feine schaumartige Masse, welche in diesem Zustande äusserst feiner Zertheilung leicht durch einen Luftstrom auszutrocknen ist.

K. Zulkowski und Enrico Poda[1]) führen diese Methode unter Anwendung von Methylalkohol und des in Fig. 28 (a. f. S.) abgebildeten Apparates in folgender Weise aus.

In das tarirte Rundkölbchen *a* von 250 bis 300 ccm Inhalt werden etwa 10 g des zu untersuchenden Syrups gebracht und das Gesammtgewicht bestimmt. Das Kölbchen besitzt zweckmässig behufs genauer

[1]) Ber. d. österr. Ges. z. Förd. d. chem. Ind. 16, 92 (1894).

Wägung einen eingeschliffenen Glasstopfen. Nachdem man 50 ccm Methylalkohol hinzugefügt hat, verschliesst man den Kolben mit einem Kautschukstopfen, durch welchen ein längeres Zuleitungsrohr *b* und ein kurzes Ableitungsrohr gehen. Das Zuleitungsrohr *b* ist mit einer zum Trocknen des Luftstroms dienenden Chlorcalciumflasche *c* und einer Schwefelsäureflasche *d* verbunden. Nach der anderen Seite führt das

Fig. 28.

Ableitungsrohr zu einer als Vorlage dienenden Saugflasche *g*, welche mit der Saugpumpe in Verbindung steht. Die den Kolben nach beiden Seiten verbindenden Kautschukschläuche tragen Schraubenquetschhähne *e* und *f*. Der Kolben wird in ein Wasserbad, die Vorlage *g* in ein Gefäss mit Kühlwasser gestellt.

Sobald der Apparat zusammengestellt ist, zieht man das Rohr *b* empor, schliesst den Quetschhahn *e* und destillirt die Flüssigkeit unter gelindem Sieden ab. Darauf giebt man weiter 25 ccm Methylalkohol hinzu und destillirt von neuem ab. Nunmehr setzt man die Wasserstrahlpumpe in Thätigkeit und erzeugt ein Vacuum von etwa 65 cm, wodurch die dicke Masse im Kolben schaumartig emporsteigt. Nachdem der Schaum fest geworden, senkt man das Zuleitungsrohr *b* herab, öffnet die Klemme *e* ein wenig und saugt unter Beibehaltung der Luftleere 30 bis 45 Minuten lang einen trocknen Luftstrom durch den Kolben, um die Alkoholdämpfe zu verdrängen. Danach wird die Klemme *f* geschlossen, die Luftpumpe abgestellt, das Wasserbad entfernt und das gut verschlossene Kölbchen nach dem Erkalten gewogen.

C. C. Parsons [1]) wendet zur Wasserbestimmung in Cellulose und Seife ein Verfahren an, welches auch zum Trocknen anderer empfindlicher organischer Substanzen geeignet sein dürfte. Man bringt die gewogene Substanz, z. B. Seifenschnitzel, in die sechsfache Menge

[1]) Journ. Amer. Chem. Soc. 19, 388 (1897).

Paraffinöl, wägt das Ganze in einer Platinschale und erhitzt im Luftbade auf 240°, bis zur Gewichtsconstanz, welche schon nach 20 Minuten eintritt. Der Gewichtsverlust giebt die Wassermenge an. Das hierzu verwendete Paraffinöl muss einen Siedepunkt von 550° haben und wird, nachdem man es auf 250° erhitzt hat, in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Verliert eine Substanz bei der zur Wasserbestimmung erforderlichen Temperatur andere Bestandtheile als Wasser, so kann letzteres natürlich nicht einfach aus dem Gewichtsverlust bestimmt werden. In einigen Fällen kann man den Gesammtgewichtsverlust und gleichzeitig die Menge des mit dem Wasser ausgetriebenen Bestandtheils bestimmen. Bei der Wasserbestimmung im Guano z. B., bei welcher Operation neben Wasser Ammoniak sich verflüchtigt, bringt man die in einem Porcellanschiffchen abgewogene Substanz in ein in einem Wasserbade befindliches Rohr, durch welches man während des Kochens einen getrockneten Luftstrom saugt, und fängt das hierdurch ausgetriebene Ammoniak in einer gemessenen Menge Normalschwefel- oder Oxalsäure auf. Durch Zurücktitriren der nicht neutralisirten Säure erfährt man die vom Gesammtgewichtsverlust des Schiffchens abzuziehende Menge Ammoniak und damit den Wassergehalt.

In anderen Fällen lässt sich durch Zumischen einer geeigneten Substanz das Entweichen sonst flüchtiger Verbindungen verhindern. Hierzu dient häufig Bleioxyd, welches, z. B. in zwölffacher Menge dem wasserhaltigen Aluminiumsulfat beigemengt, verhindert, dass letzteres Salz beim Glühen Schwefelsäure verliert (vergl. Bd. I, S. 597). Ueber die Wasserbestimmung unter Zusatz von Bleioxyd und anderen Substanzen siehe auch die directe Bestimmung S. 85.

Handelt es sich darum, zu untersuchen, ob ein Salz einen Theil seines Krystallwassers fester gebunden enthält als einen anderen, so bestimmt man zunächst die Gesammtmenge des Krystallwassers in Procenten. Alsdann erhitzt man eine neue Probe des Salzes bei verschiedenen Temperaturen, anfangend z. B. bei 100° im Wasserbade, bis zur Gewichtsconstanz, alsdann von 10 zu 10° ansteigend im Oel- oder Luftbade, und findet auf diese Weise die Temperaturgrenzen, innerhalb deren eine bestimmte Menge Wasser abgegeben wird. So würde man z. B. beim Kupfervitriol finden, dass zwischen 100 und 140° der Wasserverlust nicht zunimmt, während der Rest des Wassers bei längerem Erhitzen auf 250 bis 260° ausgetrieben wird. Mangansulfat verliert alles Wasser zwischen 100 und 225°. Aus den erhaltenen Procentzahlen berechnet man die Molecularzahlen in folgender Weise. Der Gesammtkrystallwassergehalt wurde zu 36,07 Proc. gefunden, eine Zahl, welche in der zu berechnenden Formel x Molecüle H_2O darstellt.

Es besteht also die Proportion: $100 : 36{,}07 = \overset{CuSO_4}{158{,}45} + \overset{H_2O}{17{,}88\,x} : 17{,}88\,x$, woraus sich ergiebt:

$$x = \frac{158,45 \,.\, 36,07}{17,88\,(100 - 36,07)} = 4,91$$

oder abgerundet 5 Mol. H_2O.

Der Wasserverlust bei 140° betrug 28,87 Proc. Diese Menge entspricht, wie aus der Proportion 36,07 : 5 = 28,87 : x ohne weiteres folgt, 4 Molecülen H_2O. Der bei 260° ausgetriebene Wasserrest wurde zu 7,22 Proc. bestimmt, welches nach der Proportion 36,07 : 5 = 7,22 : x 1 Mol. H_2O entspricht.

(Proc. Mol.)

B. Directe Bestimmung des Wassers. Wie S. 79 erwähnt, ist die im vorigen Abschnitt beschriebene Methode der Wasserbestimmung in manchen Fällen nicht anwendbar und muss alsdann durch directe Wägung des ausgetriebenen Wassers ersetzt werden. Diese Methode besteht im allgemeinen darin, den Körper in einer Röhre zu erhitzen und den Wasserdampf mittelst eines Stromes getrockneter Luft in ein gewogenes, mit Chlorcalcium, Phosphorpentoxyd oder dergl. gefülltes Absorptionsrohr überzuführen, dessen Gewichtszunahme den Wassergehalt der Substanz angiebt. Verliert letztere beim Erhitzen einen Bestandtheil, welcher von dem Absorptionsmittel aufgenommen werden kann, so muss derselbe durch geeignete Substanzen zurückgehalten werden. Je nach den Umständen werden diese Substanzen entweder dem zu analysirenden Körper zugemischt oder zwischen denselben und das Absorptionsrohr eingeschaltet. Selbstredend kann diese Methode auch anstelle des indirecten Verfahrens auf Substanzen angewendet werden, welche beim Erhitzen nur Wasser abgeben, z. B. Kupfervitriol. In diesem einfachsten Falle bringt man die gepulverte, eventuell zwischen Filtrirpapier (vergl. S. 80) getrocknete Substanz in ein Porcellanschiffchen, schiebt dasselbe in ein schwer schmelzbares Glasrohr und verbindet letzteres mit einem tarirten Chlorcalciumrohr, am besten von der Form der in Bd. I, Fig. 47 (S. 530) benutzten U-röhren. An das gewogene Chlorcalciumrohr fügt man noch ein zweites, nicht gewogenes, zum Schutze gegen eindringende Feuchtigkeit aus der Luft. Die andere Seite des Glasrohres steht in Verbindung mit dem Lufttrocknungsapparate, wie aus Fig. 28 (S. 82) zu ersehen ist. Während man den Luftstrom entweder mit Hülfe eines Gasometers durch den Apparat drückt oder mittelst eines Aspirators hindurch saugt (etwa fünf Blasen in der Secunde), erhitzt man die Substanz mit dem Brenner und treibt durch fächelnde Erhitzung des Glasrohres die Wasserdämpfe in das Absorptionsrohr. Ueber die beim Wägen des letzteren zu beobachtenden Vorsichtsmaassregeln vergl. Bd. I, S. 532.

Will man nach erfolgter Wägung das ausgetriebene Wasser auf Reinheit prüfen, sich also überzeugen, ob dasselbe keine alkalische oder saure Reaction oder einen Verdampfungsrückstand hinterlässt, so benutzt man ein Chlorcalciumrohr, dessen Eintrittsrohr mit einer Kugel ver-

sehen ist. Die in der Kugel condensirte Wassermenge dient alsdann zur Anstellung der erwähnten Reactionen. Diese Anordnung hat den weiteren Vorzug, das Chlorcalcium zu schonen.

Die zu erhitzende Substanz kann, anstatt in ein Schiffchen, auch direct in ein Kugelrohr gebracht werden.

Dass der Luftstrom zur Erlangung genauer Resultate absolut trocken sein muss, braucht kaum erwähnt zu werden. R. Fresenius legt aber auch noch Werth auf die Art und Weise, in welcher man das Trocknen bewirkt, für den Fall nämlich, dass man das Wasser in Chlorcalcium auffängt. Da nach den Versuchen von Fresenius Luft, welche durch concentrirte Schwefelsäure getrocknet wurde, beim Durchleiten durch Chlorcalcium eine geringe Menge Feuchtigkeit aus diesem aufnimmt, so würde, falls man den Chlorcalciumapparat *c* (Fig. 28) nicht einschaltete, die durch die Schwefelsäure scharf getrocknete Luft aus dem Chlorcalcium des Wägerohres einen Theil Wasser mitnehmen, das Resultat würde also zu niedrig ausfallen.

Wird bei der Erhitzung eines Sulfats mit dem Wasser zugleich Schwefelsäure verflüchtigt, so verfährt man nach P. Jannasch folgendermaassen. Man bringt in das Glasrohr, welches zur Aufnahme des Schiffchens bestimmt ist, einen losen Pfropf von Glaswolle, schüttet auf diesen eine etwa $1^1/_2$ cm hohe Schicht eines Gemenges aus gleichen Theilen von Bleioxyd und Bleisuperoxyd, grenzt dieselbe wieder durch Glaswolle ab und schüttelt die Röhre, so dass die Glaswolle zum Theil mit Oxydstaub imprägnirt wird. Nachdem man die Oxyde durch Erhitzen im trocknen Luftstrome vollständig ausgetrocknet hat, fügt man das gewogene Chlorcalciumrohr an und bringt das Schiffchen mit der Substanz in das Rohr, so dass die Oxydschicht sich zwischen Schiffchen und Wägerohr befindet. Darauf führt man die Entwässerung des Salzes, wie vorhin beschrieben, aus. Die sich entwickelnden Schwefelsäuredämpfe werden von dem Bleioxyd, und etwa gebildetes Schwefeldioxyd von dem Bleisuperoxyd zurückgehalten.

Die indirecte Wasserbestimmung ist beim Eisenvitriol schon aus dem Grunde nicht anwendbar, weil das Eisenoxydulsalz, an der Luft erhitzt, Sauerstoff aufnimmt.

Erfordert das Austreiben des Wassers die Anwendung einer hohen Temperatur, wie bei gewissen Mineralien, so bringt man die gepulverte Substanz direct in das schwer schmelzbare, mit der Bleioxydschicht wie vorhin beschickte Glasrohr an eine Stelle, welche man durch Aufblasen schwach ausgebaucht hat. Diese Stelle kann gegen Ende der Operation mit dem Gebläse erhitzt werden.

Substanzen, welche beim Entwässern erhebliche Mengen Schwefelsäure entwickeln, wie z. B. Kaliumhydrosulfat, mengt man direct mit dem Bleioxyd, benutzt aber in diesem Falle anstatt des reinen Oxyds das Bleicarbonat, und kann alsdann das Verfahren ohne Anwendung eines Luftstromes ausführen. Das Bleicarbonat muss vorher, behufs

vollständiger Entwässerung, bis zum beginnenden Zersetzen geglüht werden, wonach man es in einem verschlossenen Rohre erkalten lässt. Von diesem Präparat bringt man eine mehrere Centimeter hohe Schicht an das zugeschmolzene Ende einer Verbrennungsröhre, füllt dann die mit Bleicarbonat gut gemischte Substanzprobe ein und überschichtet wieder mit Bleicarbonat. Das zum Wägen des Wassers dienende Chlorcalciumrohr wird mittelst eines gut ausgetrockneten Korkes unmittelbar an die Röhre angeschlossen und letztere, vom Austrittsende nach dem geschlossenen Ende zu fortschreitend, allmählich in einem Gasofen zum Glühen erhitzt. Die am geschlossenen Ende des Rohres befindliche Schicht Bleicarbonat liefert bei der Zersetzung das zum Austreiben des Wasserdampfes dienende Kohlendioxyd. Bevor man das Chlorcalciumrohr auf die Wage bringt, muss man das in demselben enthaltene Kohlendioxyd durch trockene Luft verdrängen.

Das zur Absorption des Wassers dienende Chlorcalcium muss absolut frei von Calciumhydroxyd sein und eventuell durch längeres Durchleiten von trocknem Kohlendioxyd neutral gemacht werden.

Eine einfache Methode, das ausgetriebene Wasser direct zu wägen, bei welcher alle Absorptions- und Trockenapparate vermieden werden, hat S. L. Penfield[1]), nach dem Vorgange von G. J. Brush, angegeben, und dieselbe eignet sich besonders zur Bestimmung des Wassers in Mineralien, welche dasselbe nur bei sehr hoher Temperatur abgeben. Das Princip der Methode besteht darin, die Substanz auf den Boden einer zugeschmolzenen Glasröhre zu bringen, das Wasser durch Erhitzen auszutreiben und dasselbe sammt dem kalt gebliebenen Theil der Röhre, auf welchem es sich condensirt hat, zu wägen, nachdem man diesen Theil des Rohres durch Abschmelzen von dem Bodenstück getrennt hat. Nach Verjagen des Wassers wird das Rohr zurückgewogen, und man erhält den Wassergehalt aus der Differenz der beiden Wägungen. Die Operation ist also dieselbe, wie die aus der qualitativen Analyse bekannte Vorprobe auf Wasser durch Erhitzen im einseitig geschlossenen Glasrohr. Die Anwendung zur quantitativen Bestimmung des Wassers beruht auf dem Umstande, dass das Wasser nicht entweicht, weil in dem engen Rohre keine Luftbewegung möglich ist, abgesehen von der minimalen Strömung, welche durch die Ausdehnung der Luft bei Beginn des Erhitzens entsteht. Für die Analyse von Substanzen, welche ihr Wasser ziemlich leicht verlieren, benutzt man ein schwer schmelzbares Rohr von 6 mm lichter Weite und 20 bis 25 cm Länge. Ist die auszutreibende Menge Wasser erheblich, so benutzt man Röhren, wie in Fig. 29 und 30, welche in der Mitte zu einer oder zwei Kugeln erweitert sind; in Fig. 30 ist ausserdem der Boden der Röhre kugelförmig aufgeblasen, für den Fall, dass die Substanz mit einem Absorptionsmittel für flüchtige Bestandtheile vermischt werden muss. Die Röhren

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 7, 22 (1894).

werden durch Erwärmen und Luftdurchsaugen sorgfältig getrocknet und mittelst eines trichterförmig erweiterten Rohres, Fig. 31, mit der abgewogenen Probe beschickt.

Darauf erhitzt man den Boden der horizontal eingeklemmten Röhre mit dem Bunsenbrenner oder der Gebläseflamme, je nach der erforder-

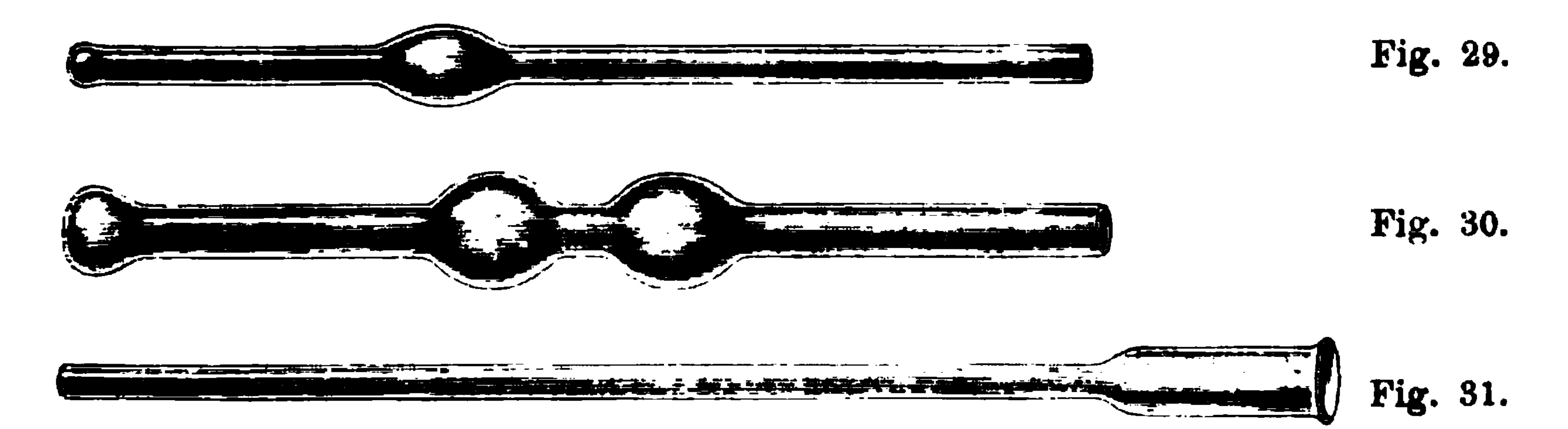


Fig. 29.

Fig. 30.

Fig. 31.

lichen Temperatur. Um das Innere gegen jede Luftströmung von aussen zu sichern, befestigt man an das offene Ende der Röhre mittelst Schlauchstück ein kurzes capillar ausgezogenes Rohrstück, Fig. 32. Falls die Wassermenge beträchtlich ist (Penfield hat bis zu 1 g Wasser bestimmt), treibt man das Wasser, welches sich in dem Rohrtheil zwischen Boden und Kugel ansetzt, durch Fächeln mit der Flamme in die Kugel, um einem Zurückfliessen desselben auf die heissen Glastheile vorzubeugen. Den vorderen Theil des Rohres umwickelt man mit einem durch Wasser feucht zu haltenden Tuch.

Fig. 32.

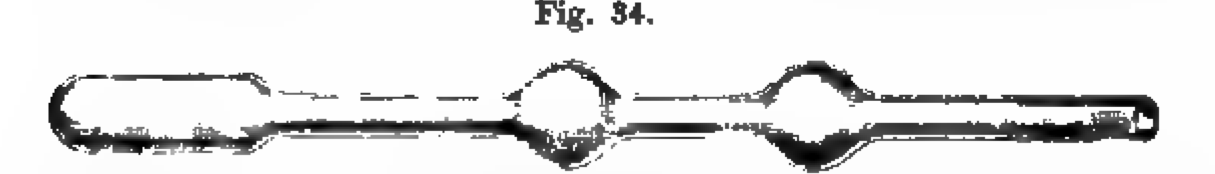
Nachdem das Wasser ausgetrieben ist, wird das Rohr gleich hinter der Substanz zugeschmolzen, so dass der Raum, in welchem diese sich befindet, möglichst klein wird, wodurch auch die Möglichkeit gegeben ist, den längeren Theil noch einmal durch Anblasen eines Bodens zu benutzen. Der das Wasser enthaltende Rohrtheil wird alsdann abgeschmolzen, äusserlich gereinigt, abgekühlt und nach Abnahme der capillaren Spitze gewogen. Schliesslich wird das Wasser durch Erhitzen ausgetrieben, ein Luftstrom durch die Röhre gesaugt und letztere nach dem Erkalten zurückgewogen. Zahlreiche Wasserbestimmungen in natürlichem Gyps (Einwage 0,2 bis 5,0 g), Galmei, Natrolith haben gezeigt, dass die Methode eine recht genaue ist und ebenso gut bei grossem, wie bei geringem Wassergehalt anwendbar erscheint.

Ist es erforderlich, flüchtige Bestandtheile durch Zusatz einer Substanz zurückzuhalten, so mischt man letztere mit der Probe im Rohre selbst mit Hülfe eines korkzieherartig gewundenen Drahtes. Zum Zurückhalten von Schwefelsäure beim Glühen von Kupfer- oder Eisenvitriol kann man frisch geglühten Kalk zusetzen.

Bei Substanzen, welche beim Erhitzen Kohlendioxyd verlieren, ist die Methode weniger anwendbar, weil das Kohlendioxyd aus der zu wägenden Röhre nicht ohne Verlust an Wasser entfernt werden kann (vergl. auch S. 86).

Für Mineralien, welche das Wasser erst bei sehr heftigem Glühen abgeben, können die Röhren über der Gebläseflamme nicht genügend erhitzt werden. Für diesen Fall stellt man sich nach Penfield einen einfachen Ofen aus feuerfesten Ziegeln zusammen, der innen mit glatten Holzkohlestücken (wie sie zu Löthrohrzwecken dienen) ausgekleidet ist (Fig. 33). Die beste Form für das Rohr, welches aus einem Verbrennungsrohr gemacht ist, zeigt Fig. 34. Um das Rohr zu schützen, umgiebt man den erweiterten Theil des zugeschmolzenen Endes mit einem Mantel von Platinblech, den man darstellt, indem man ein viereckiges Stück Platinblech von passenden Dimensionen um ein Rohr von kleinerem Durchmesser zusammenbiegt, damit der Blechcylinder durch seine Elasticität auf dem dickeren Glüh-

Fig. 34.



rohre festhält. Wie das Rohr im Ofen zwischen der Holzkohlenlage gehalten wird, zeigt die Figur. Ueber das Ende des Rohres wird ebenfalls ein Stück Kohle gelegt und dann die Gebläseflamme in horizontaler Lage auf die Seite des Apparates gerichtet. Auf diese Weise kann man die Röhre auf volle Weissgluth bringen, muss aber den aus dem Ofen herausragenden Theil derselben durch eine Asbestplatte gegen die strahlende Wärme schützen und durch ein umgelegtes feuchtes Tuch kühl halten.

Nach dem Glühen ist das Platinblech mit dem Rohre zusammengeschmolzen, und um diesen Theil des Rohres abtrennen zu können, schmelzt man einen als Handhabe dienenden Glasstab an das Platinblech an und schmelzt das Rohr ab. Die Wägung des vorderen Rohrtheils mit und ohne Wasser geschieht, wie S. 87 angegeben wurde.

Das Platinblech wird durch Eintauchen des noch heissen Röhrentheils in Wasser abgesprengt und durch Rollen mit einer Glasröhre wieder geglättet. Was die als Flussmittel dienenden Zusätze anlangt, so richtet sich die Natur und die Menge derselben nach der Natur des zu behandelnden Minerals. Penfield erhielt bei Talk gleich gute Resultate mit Kalk und mit Bleioxyd. Ist das Mineral leicht schmelzbar, so wird weniger Flussmittel zugesetzt. Unschmelzbare Mineralien, wie Talk, vermischt man mit dem doppelten Gewicht an Bleioxyd. Haupt-

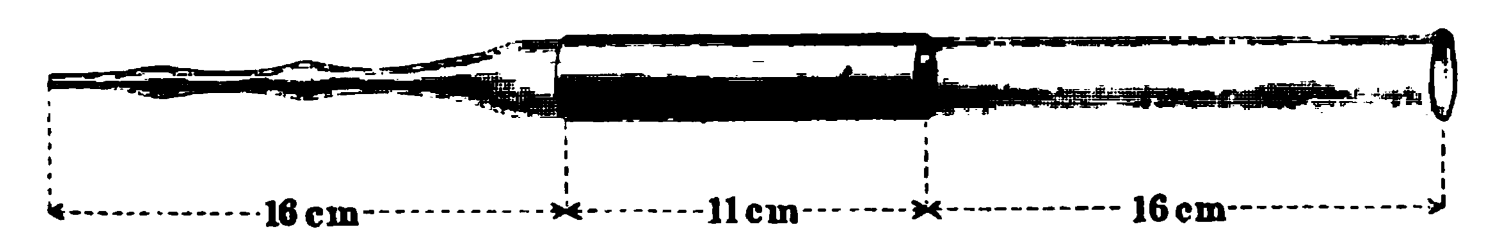
bedingung ist, den Inhalt der Röhre bis zu dem Grade flüssig zu machen, dass man sicher geht, eine vollständige Zersetzung des Körpers zu erreichen; er darf aber nicht so flüssig sein, dass das Glas durchschmilzt.

Enthält das Mineral Fluor, so genügt das doppelte Gewicht der Probe an Bleioxyd nicht, um das Fluor zurückzuhalten, was sich an der sauren Reaction des Wassers zu erkennen giebt. Penfield verwendet zu diesem Zwecke Bleiglätte, die nahe bis zum Schmelzpunkte erhitzt wurde, um Wasser und flüchtige Bestandtheile zu entfernen. Dieses Material ist nicht sehr hygroskopisch und kann lange an der Luft liegen bleiben, ohne merkbare Gewichtszunahme zu erleiden.

Der Ofen lässt sich auch benutzen, um die Wasserbestimmung in einem schwer zersetzbaren Mineral durch Schmelzen mit Natriumcarbonat im Platinschiffchen zu bewirken, wobei man den Glührückstand noch für die übrige Analyse benutzen kann. In diesem Falle fängt man das Wasser nach der gewöhnlichen Methode in einer Absorptionsröhre auf und verfährt wie folgt:

Man zieht ein Verbrennungsrohr von 15 mm lichter Weite in der Art aus, wie es Fig. 35 zeigt. Das weite Ende ist abgerundet und

Fig. 35.



etwas ausgeweitet. Das Rohr wird mit einem inneren und einem äusseren Platincylinder von 11 cm Länge nach der S. 88 angedeuteten Weise versehen. Die Dicke des Bleches beträgt 0,07 mm. Ein weites Platinschiffchen, 7 bis 8 cm lang und 11 bis 12 mm im Durchmesser, mit einem Querschnitt, wie in Fig. 36 angegeben, ist für die Einführung der Substanz besonders geeignet, da dasselbe bis zu 1 g Mineral mit 5 g Natriumcarbonat gemischt fassen soll. Die intensive Hitze, welche der Ofen liefert, gestattet Natriumcarbonat allein anzuwenden, anstatt des Gemisches von Natrium- und Kaliumcarbonat, welch letzteres wegen seiner hygroskopischen Eigenschaft für den Zweck der Wasserbestimmung sehr unbequem ist. Natriumcarbonat dagegen, welches nahe bis zu seinem Schmelzpunkt erhitzt wurde, ist nach Penfield's Versuchen nicht sehr hygroskopisch. So nahmen 2,5 g auf einem Uhrglase ausgebreitet in 15 Minuten nur 0,002 g an Gewicht zu. Nachdem das mit der Mischung gefüllte Platinschiffchen, mit einem Deckel aus Platinblech bedeckt, in das Platingehäuse eingeschoben ist, wird das Rohr einerseits mit dem Lufttrockenapparat (Fig. 28, S. 82), anderseits mit dem gewogenen Absorptionsapparat verbunden und in den Ofen gelegt. Letzterer wird in der Weise hergerichtet, dass man den halben Stein

Fig. 36.

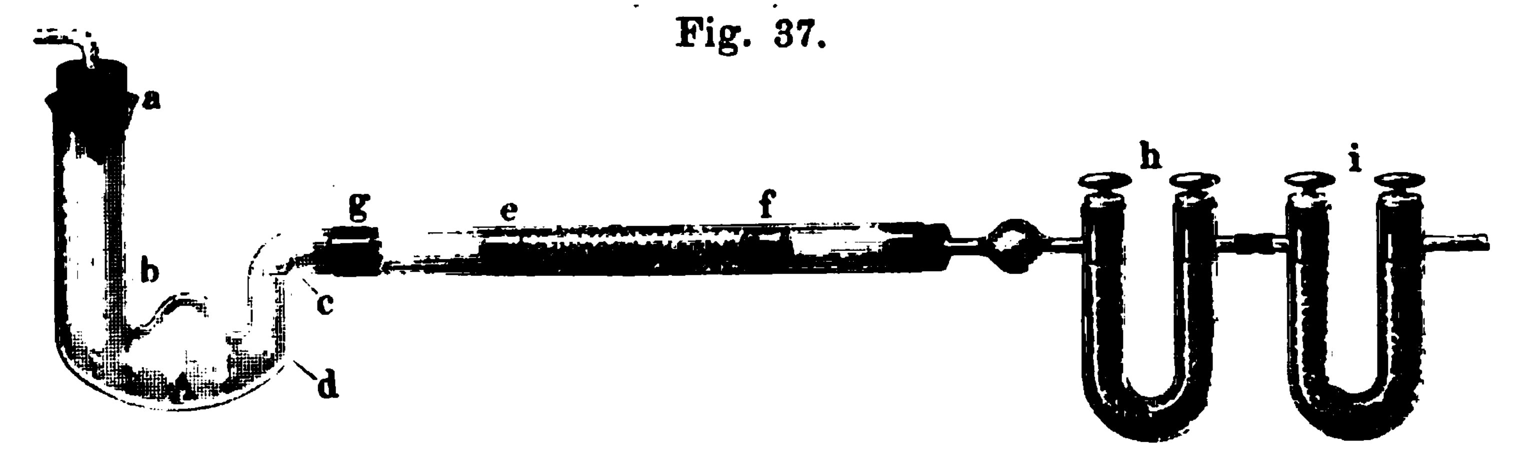
weglässt und die Röhre in den durch die Kohlenbekleidung gebildeten Winkel legt. Man legt einige Stücke Holzkohle seitwärts neben das Rohr, lässt dabei eine Oeffnung für das Eindringen der Flamme bestehen und bedeckt das Rohr mit Holzkohle. In dieser Weise kann das Rohr leicht bis zur vollen Weissgluth erhitzt werden, wobei aber die Enden desselben sorgfältig gestützt werden müssen. Das Durchleiten des Luftstromes geschieht wie S. 84 beschrieben wurde. Die Verbindungsstellen des Rohres mit den Apparaten sind durch Asbestplatten vor zu starker Erhitzung zu schützen.

Obgleich das Glas zwischen den Platinblechen schmilzt, wird dasselbe doch nicht undicht und zerspringt auch nicht, wenn man die Abkühlung allmählich auf den Kohlen vor sich gehen lässt. Ueber die Abtrennung der Platinplatten vergl. S. 88.

Um zu verhindern, dass Spuren des Natriumcarbonats und des Minerals in den Absorptionsapparat gelangen, legt man vor letzteren einen Bausch von Glaswolle oder Asbest. Die Methode eignet sich zur Wasserbestimmung bei Talk und Topas, überhaupt bei allen Mineralanalysen; sie hat vor dem Apparate von Ludwig (vergl. den Artikel „Silicate") den Vorzug der Billigkeit, vor der Anwendung des Porcellanrohres von Sipöcz (vergl. ebendaselbst) denjenigen, dass die Operation in einem Glasrohre leichter überwacht werden kann. Andere Methoden der Wasserbestimmung siehe unter „Silicate".

P. Jannasch und J. Locke [1]) haben eine allgemeine Methode zur Bestimmung des Wassers in hygroskopischen anorganischen Substanzen angegeben, welche davon ausgeht, die Substanz

Fig. 37.



zunächst in einen Zustand überzuführen, in dem sie als lufttrocken angesehen werden kann. Aus der in diesem Trockenheitszustande gewogenen Substanz wird alsdann das Wasser durch Erhitzen mit Bleioxyd ausgetrieben, in Chlorcalcium aufgefangen und gewogen. Der Schenkel *ab* (Fig. 37) des zur Aufnahme der Substanz bestimmten Gefässes *A* aus Kaliglas hat 1,2 cm lichte Weite und 6 cm Länge, während *cd* 2 cm lang ist. Der Inhalt des Gefässes beträgt 25 ccm. Bei *g* ist das Gefäss luftdicht in das gerade Ansatzrohr eingeschliffen; letzteres enthält eine 5 cm lange Schicht Bleioxyd zwischen Glaswollpfropfen *ef* eingeschlossen. Man verbindet zunächst das gerade Rohr

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 174 (1894).

allein mit dem Lufttrocknungsapparate Fig. 28 (S. 82) und treibt durch Erhitzen des Bleioxyds im Luftstrome alle Feuchtigkeit aus dem Rohre, wonach man dasselbe erkalten lässt und an beiden Enden verschliesst.

Das Gefäss *A* wird an beiden Seiten mit durchbohrten Stopfen, durch welche Glasröhrchen gesteckt sind, versehen, und letztere mit Schlauchstück und Glasstab verschlossen, wonach man das Gewicht des leeren Gefässes bestimmt. Darauf bringt man eine Probe der zwischen Filtrirpapier gut abgepressten Substanz hinein, verschliesst wieder und wägt. Nunmehr leitet man aus einem Gasometer einen völlig getrockneten Luftstrom über die Substanz und wiederholt die Wägung des jedesmal zu schliessenden Gefässes von fünf zu fünf Minuten, bis das Gewicht des Apparates constant ist. Alsdann kann die Substanz als lufttrocken angesehen und das Gewicht der Probe durch Abziehen der Tara festgestellt werden.

Nachdem man das gewogene Chlorcalciumrohr *h* nebst Schutzrohr *i* mit dem Bleioxydrohre, dessen Ende *g* vorläufig geschlossen bleibt, verbunden hat, schüttet man zu der Substanz in *A* die sechsfache Menge ihres Gewichtes an frisch getrocknetem Bleioxyd und mischt die Substanzen durch Schütteln im geschlossenen Gefässe. Darauf schliesst man letzteres an das gerade Ansatzrohr an, leitet einen trockenen Luftstrom hindurch und treibt das Wasser durch Erhitzen aus. Die Temperatur darf nicht so hoch gesteigert werden, dass das Glas von dem Bleioxyd angegriffen wird.

Hygroskopische Substanzen, wie Calcium-, Magnesium-, Thoriumchlorid u. a., geben das Wasser bei relativ niedrigen Temperaturen ab und die Operation ist in 15 bis 30 Minuten beendigt. Hierbei werden die Säuren von dem überschüssigen Bleioxyd vollkommen sicher zurückgehalten.

Die **Bestimmung des Wasserdampfes in der Luft** wird nach Fr. Rüdorff[1]) auf einfache Weise mit Hülfe des Apparates Fig. 38 nach folgendem Principe ausgeführt. Nimmt man aus der feuchten Luft, welche sich in einem mit Manometer versehenen geschlossenen Gefässe befindet, den Wasserdampf durch ein wenig concentrirte Schwefelsäure weg, so wird das Manometer eine Druckverminderung anzeigen. Fügt man danach so lange Schwefelsäure hinzu, bis der ursprüngliche Druck wieder hergestellt

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 149 (1880).

ist, so ist das Volumen der gesammten hinzugefügten Schwefelsäure gleich dem des absorbirten Wasserdampfes.

Die dreihalsige Flasche trägt, am besten mittelst Einschliff verbunden, ein bis fast zum Boden reichendes Hahnrohr, eine Bürette mit Glashahn und ein Manometer *M* (über die Füllung desselben s. unten), dessen doppelt durchbohrter Hahn *t* die Flasche entweder mit dem Manometerrohre oder mit der äusseren Luft in Verbindung zu setzen gestattet. Der Inhalt der Flasche bis zu den Hähnen beträgt etwa 1000 ccm und wird durch Wasserfüllung genau ermittelt.

Um die Flasche mit der umgebenden Luft zu füllen, entfernt man die drei Aufsätze und bläst mittelst eines kleinen Blasebalges einige Zeit lang Luft in die Flasche, so dass man von der Richtigkeit der Probe überzeugt sein kann. Alsdann bringt man die drei Aufsätze, die Bürette in leerem Zustande, wieder an ihre Stelle, wobei sämmtliche Glashähne so gestellt sind, dass die Luft im Innern der Flasche mit der äusseren communicirt. Darauf schliesst man die Hähne *r* und *s* und stellt durch Drehen von *t* die Verbindung der Flasche mit dem Manometer her. Letzteres wird, falls der Apparat infolge längeren Verweilens im Versuchsraume dessen Temperatur angenommen hat, keinerlei Druckdifferenz zeigen.

Man füllt nun die Bürette bis zum Nullpunkt mit concentrirter Schwefelsäure, deren Temperatur ebenfalls die des Raumes sein muss, und lässt einige Cubikcentimeter von derselben in die Flasche fliessen, wobei man zweckmässig den Apparat durch Anfassen an der Bürette so neigt, dass die Säure sich auf der Wand der Flasche vertheilt, wodurch der Wasserdampf sehr rasch absorbirt wird. Sobald der Stand der Manometerflüssigkeit sich nicht mehr ändert, lässt man wieder tropfenweise Schwefelsäure aus der Bürette zufliessen, bis das Manometer Gleichheit des inneren und äusseren Druckes anzeigt. Alsdann ist das Gesammtvolumen der verbrauchten Schwefelsäure gleich dem des Wasserdampfes. Bezeichnet man dasselbe mit v und den Inhalt der Flasche mit V, so ist $\frac{v}{V}\,100$ der Gehalt an Wasserdampf in Volumprocenten.

Will man den Wassergehalt ausdrücken in Gramm pro Liter Luft, gemessen bei dem Barometerstande b und der Temperatur t, welche während des Versuches herrschten, so ist derselbe

$$\frac{v \,.\, 1000 \,.\, b \,.\, 0{,}000805}{V\,(1 + 0{,}00367 \,.\, t)\; 760}\ \mathrm{g},$$

worin v und V in Cubikcentimetern ausgedrückt sind und 0,000805 das Gewicht von 1 ccm Wasserdampf bei 0° und 760 mm Druck in Gramm ist.

Das Hahnrohr und die doppelte Durchbohrung des Hahnes *t* dienen dazu, den im Laboratorium befindlichen Apparat mit Luft aus dem Freien anzufüllen. Man verbindet zu diesem Zweck die in der Axen-

richtung des Hahnes *t* befindliche Durchbohrung mit einer ins Freie führenden Röhrenleitung, das Hahnrohr mit einem Aspirator und saugt etwa das fünf- bis sechsfache Volumen des Apparates an Luft durch, ehe man zur Absorption schreitet.

Als Manometerflüssigkeit eignet sich am besten Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,3. Dieselbe zieht bei gewöhnlicher Temperatur und gewöhnlichem Feuchtigkeitsgehalte der Luft weder merklich Wasser an, noch giebt sie solches ab, hat aber die für eine Manometerfüllung erforderliche leichte Beweglichkeit.

Nöthigenfalls lässt sich der Apparat aus einer gewöhnlichen dreihalsigen Flasche herstellen, indem man die Aufsätze mittelst Kautschukstopfen einfügt.

Specielle Methoden.

Analyse des Wassers.

Da eine Wasseranalyse in anbetracht der mannigfaltigen Stoffe, welche das Wasser enthalten kann, sich immer nach der Fragestellung im speciellen Falle richten muss, wenn man nicht unnöthige Zeit und Arbeit darauf verwenden will, so wird man sich von vornherein darüber klar sein, ob in der Probe sämmtliche oder nur einzelne Bestandtheile bestimmt werden sollen, oder ob die Analyse sich auch auf die in Mineralwassern vorkommenden Stoffe zu erstrecken hat. Die im Folgenden zunächst beschriebenen Methoden beziehen sich daher auf die in Brunnen-, Fluss- und Quellwassern gewöhnlich vorkommenden Bestandtheile, während man für die Untersuchung von Mineralwassern den ausführlicheren, später beschriebenen Analysengang befolgen wird. Ob ein Wasser auf grund der chemischen Analyse für einen bestimmten technischen Zweck geeignet ist oder nicht, darüber lassen sich begreiflich keine allgemein gültigen Regeln aufstellen. Noch weniger kann das Resultat der chemischen Analyse den alleinigen Maassstab für die Beurtheilung eines Wassers zu hygienischen Zwecken bilden.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser.

Die in betracht kommenden, in Lösung befindlichen Substanzen sind: Kalk, Magnesia, Alkalien, Ammoniak, Eisen, Thonerde, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, Phosphorsäure, Kieselsäure, organische Substanzen, Sauerstoff und Stickstoff. Ausserdem kommen zuweilen suspendirte Stoffe sowohl organischen wie anorganischen Ursprungs vor. Einen etwaigen Geruch des Wassers nimmt man am besten wahr, wenn man eine Probe desselben in einer weithalsigen Flasche auf 40 bis 50° erwärmt und stark

schüttelt. Man erkennt auf diese Weise leicht einen fauligen Geruch, die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, Leuchtgas etc. Bei Anwesenheit von Schwefelwasserstoff lässt sich ein etwa gleichzeitig vorhandener fauliger Geruch erst dann erkennen, wenn man den ersteren durch Zusatz von etwas Kupfersulfatlösung beseitigt hat.

Qualitative Analyse. Ist das Wasser klar, so kann man eine ganze Reihe von Reactionen mit demselben ohne weiteres anstellen.

Prüfung auf Kalk. Man säuert etwa 50 ccm Wasser mit Salzsäure an, versetzt mit überschüssigem Ammoniak und darauf mit Ammoniumoxalat. Eine in Essigsäure unlösliche, in Salzsäure lösliche Fällung zeigt die Gegenwart von Kalk an. Eine Fällung von etwa vorhandener Thonerde ist bei dem grossen Ueberschuss von Ammoniak nicht zu befürchten.

Prüfung auf Magnesia. Nach Absetzen des Calciumoxalats in der Wärme versetzt man die von demselben abfiltrirte ammoniakalische Lösung (welche keinen Kalk mehr enthalten darf) mit Natriumphosphat und befördert die Bildung des Niederschlages von Ammonium-Magnesiumphosphat durch Schütteln.

Prüfung auf Ammoniak. 100 bis 150 ccm Wasser werden in einem Stöpselcylinder mit 1 ccm gesättigter Natriumcarbonatlösung und 0,5 ccm Natronlauge versetzt und umgeschüttelt. Nachdem der aus Carbonaten des Calciums, Magnesiums und Eisens bestehende Niederschlag sich abgesetzt hat, decantirt oder filtrirt man die Lösung in einen Cylinder von farblosem Glase und fügt 1 ccm Nessler'sches Reagens (s. Bd. I, S. 867) hinzu. Nach dem Umschütteln giebt sich ein Ammoniakgehalt, je nach seiner Stärke, durch gelbe oder rothe Färbung oder gar durch eine röthlichbraune Trübung zu erkennen. Die vorhergehende Ausfällung der alkalischen Erden etc. ist unumgänglich nöthig, einmal, weil die Fällung sonst durch das alkalische Reagens bewirkt und das Erkennen der Reaction erschwert würde, dann aber auch, weil nach Salzer [1]) die Reaction durch freie Kohlensäure oder Hydrocarbonate verhindert wird. Dass die Reaction in einer ammoniakfreien Atmosphäre angestellt werden muss, versteht sich von selbst. Zweckmässig macht man, wenn die Reaction sehr schwach ausfällt, denselben Versuch mit einer gleichen Menge ammoniakfreien destillirten Wassers unter Zugabe derselben Menge von Reagentien.

Prüfung auf Chlorwasserstoffsäure durch Zusatz von Silbernitratlösung zu 15 bis 20 ccm des mit reiner Salpetersäure angesäuerten Wassers.

Prüfung auf Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum in etwa 20 ccm des mit Salzsäure angesäuerten Wassers.

Prüfung auf salpetrige Säure. a) 100 ccm Wasser werden

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 227 (1881).

mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und darauf mit reiner Jodkalium- und Stärkelösung versetzt. Das infolge der Reaction: $N_2O_3 + 2HJ = H_2O + 2NO + J_2$ frei gemachte Jod färbt die Flüssigkeit sofort oder nach einiger Zeit blau. Erfolgt die Blaufärbung nicht sofort, so muss die Probe bis zum Eintritt der Reaction im Dunkeln aufbewahrt werden. Es empfiehlt sich, gleichzeitig einen Controlversuch mit destillirtem Wasser anzustellen (vergl. oben Prüfung auf Ammoniak). Anstatt Jodkalium- und Stärkelösung benutzt man besser, wenn man häufiger Untersuchungen zu machen hat, eine Lösung von Zinkjodidstärke. Zur Bereitung derselben zerreibt man 4 bis 5 g Stärkemehl mit wenig Wasser zu einer milchigen Flüssigkeit und setzt dieselbe in kleinen Mengen und unter Umrühren zu einer siedenden Lösung von 20 g reinem Chlorzink in 100 ccm Wasser. Man kocht, unter Ersatz des verdampften Wassers, bis die Stärke möglichst gelöst und die Flüssigkeit fast klar geworden ist. Darauf wird mit Wasser verdünnt, 2 g reines, trockenes Zinkjodid hinzugefügt, zum Liter aufgefüllt und filtrirt. Die klare Lösung ist in verschlossener Flasche, im Dunkeln aufbewahrt, haltbar. Eine Probe derselben, mit dem 50fachen Volumen Wasser verdünnt, darf sich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure nicht blau färben.

b) Eine Lösung von schwefelsaurem Metaphenylendiamin (Metadiamidobenzol) $\left(C_6H_4<^{NH_2\ 1}_{NH_2\ 3}\right)$ giebt mit salpetriger Säure eine gelbe bis gelbbraune Färbung (ähnlich der Nessler'schen Reaction), welche auf Bildung eines Azofarbstoffes (Triamidoazobenzol) beruht [1]. Das Reagens wird dargestellt, indem man 5 g reines, bei 63° schmelzendes Metaphenylendiamin in Wasser löst, sofort verdünnte Schwefelsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzufügt und zum Liter auffüllt. Sollte die Lösung gefärbt sein oder sich beim Aufbewahren gefärbt haben, so entfärbt man dieselbe durch Erhitzen mit ausgeglühter Thierkohle, wonach das Reagens Monate lang in verschlossener Flasche haltbar ist. Zur Anstellung der Reaction versetzt man etwa 100 ccm Wasser in einem Cylinder mit 1 bis 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 1 ccm der farblosen Lösung des Reagens.

c) Ein ebenfalls von P. Griess [2]) angegebenes, von Ilosvay [3]) und von Lunge [4]) modificirtes, aber für den gedachten Zweck fast zu empfindliches Reagens [5]) auf salpetrige Säure ist eine α-Naphtylamin-Sulfanilsäurelösung. Zur Bereitung des Reagens löst man 1. 0,5 g Sulfanilsäure (p-Amidobenzolsulfosäure, $H_2N . C_6H_4 . SO_3H + 2H_2O$) in 150 ccm 30 procentiger Essigsäure (spec. Gewicht 1,041); 2. 0,1 g reines, bei 50° schmelzendes α-Naphtylamin ($C_{10}H_7NH_2$) in

---

[1]) P. Griess, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 11, 624 (1878). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 427 (1879). — [3]) Bull. soc. chim. Par. [3] 2, 317 (1889). — [4]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 666. — [5]) Als Griess'sches Reagens wird gewöhnlich dieses zweite bezeichnet.

20 ccm kochendem Wasser. Die farblose Lösung wird von dem blauvioletten Rückstande abgegossen und mit der Lösung 1. vermischt. Man füllt die Mischung in kleine Flaschen ab und überzieht deren Korke nach dem Verschliessen mit Paraffin. Am Licht verändert sich die Lösung nicht. Die Anwendung dieses Reagens zum Nachweise der salpetrigen Säure beruht ebenfalls auf der Bildung eines rothen Azofarbstoffes. (Weiteres über das Reagens siehe mit Hülfe des Registers an anderer Stelle.)

Man versetzt 20 ccm Wasser in einem Cylinder mit 2 bis 3 ccm des Reagens. Tritt die Rosa- oder Rothfärbung nicht sofort ein, so erwärmt man das Glas auf 70 bis 80°, verstopft aber das Glas, da die Empfindlichkeit der Reaction so gross ist, dass schon die in der Luft enthaltenen Spuren salpetriger Säure nach einiger Zeit eine Rosafärbung in der offen stehenden Flüssigkeit erzeugen. 0,001 Thl. N_2O_3 in 100 000 Thln. Wasser lässt sich noch an einer deutlichen Rosafärbung erkennen. Die Rosafärbung ist bleibend, während die mit grösseren Mengen salpetriger Säure entstandene Rothfärbung bald in Gelb übergeht. Salpetersäure, Ammoniak und die gewöhnlich vorkommenden organischen Substanzen sind nach Tiemann-Gärtner ohne Einfluss auf den Verlauf der Reaction.

Lunge empfiehlt, die durch Einwirkung der salpetrigen Säure der Luft roth gefärbte Lösung des Reagens durch Schütteln mit Zinkstaub zu entfärben.

Prüfung auf Salpetersäure. Empfindliche Reactionen auf Salpetersäure, welche in einem Wasser ohne vorherige Concentration desselben angestellt werden können, sind die mit Jodzinkstärke, mit Diphenylamin und mit Brucin. Die beiden ersteren sind jedoch nur dann entscheidend, wenn die Reaction auf salpetrige Säure negativ ausgefallen ist, weil letztere Säure dieselben Reactionen liefert. Bezüglich der Brucinreaction vergl. das Register.

a) Die Reaction mit Jodzinkstärke beruht auf der Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure durch nascirenden Wasserstoff, indem man 100 ccm Wasser mit einigen Tropfen concentrirter Schwefelsäure ansäuert, ein Stückchen Zink und darauf Jodzink-Stärkelösung hinzufügt. Enthält das Wasser salpetrige Säure, so versetzt man gleiche Mengen desselben in Gläsern von gleichen Dimensionen mit Schwefelsäure und Jodzink-Stärkelösung, wodurch sich also beide Proben blau färben. Zu einer der Proben fügt man aber sofort ein Stückchen Zink und beobachtet, ob in dieser Flüssigkeit die Blaufärbung intensiver wird, als in der nicht mit Zink versetzten, was auf gleichzeitige Anwesenheit von Salpetersäure deuten würde.

b) Die von E. Kopp[1]) angegebene Reaction mit Diphenylamin führt man in der Weise aus, dass man zu 1 ccm des zu prüfenden

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 284 (1872).

Wassers in einer Porcellanschale einige Krystalle Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, und zweimal schnell hinter einander je 0,5 ccm reine concentrirte Schwefelsäure setzt. Eintretende Blaufärbung deutet auf vorhandene Salpetersäure (in Abwesenheit von salpetriger Säure!). Bei einem Gehalt von $1 N_2O_5$: 100 000 Wasser entsteht die Reaction sofort, bei dem Verhältniss 0,5 : 100 000 erst nach einigen Minuten.

c) Bei Ausführung der sehr empfindlichen Brucinreaction ist nach neueren Versuchen das Verhältniss der Menge der zuzusetzenden Schwefelsäure zum Volumen der zu prüfenden Flüssigkeit von Wichtigkeit, damit man sicher sein kann, dass die Reaction von Salpetersäure und nicht von salpetriger Säure bewirkt wird. Als Ergebniss einer Controverse zwischen G. Lunge und L. W. Winkler[1]), in welcher über die Frage gestritten wurde, ob die Brucinreaction auch mit salpetriger Säure eintrete, ist nämlich folgendes Verhalten der Salpetersäure und salpetrigen Säure von Lunge festgestellt worden. Zur Hervorbringung der Rosafärbung als Reaction auf Salpetersäure muss ein bestimmter Ueberschuss von concentrirter Schwefelsäure zugesetzt werden. Dagegen bringt salpetrige Säure die Rosafärbung nur in Gegenwart von wenig Schwefelsäure hervor. Das verschiedene Verhalten ergiebt sich aus folgenden Versuchen. Stellt man sich zwei Lösungen her, von welchen die eine 0,02 g reines Silbernitrit, die andere 0,013 g reines Kaliumnitrat im Liter enthält, so enthalten dieselben äquivalente Mengen der Stickstoffverbindungen (etwa 0,005 g N_2O_3 = 0,007 g N_2O_5). Von jeder Lösung bringt man je 2 ccm in Reagircylinder, fügt die nachstehend verzeichneten Mengen concentrirter Schwefelsäure hinzu, kühlt ab, wirft in jede Röhre eine Messerspitze Brucin und schüttelt, so ergeben sich folgende Reactionen:

2 ccm	$AgNO_2$	+ 1 ccm	H_2SO_4:	sofort rosa
2 „	„	+ 2 „	„	ebenso
2 „	„	+ 3 „	„	schwach rosa
2 „	„	+ 4 „	„	farblos.

Die salpetrige Säure reagirt also mit Brucin, so lange die Menge Schwefelsäure nicht das Doppelte der Lösung beträgt.

2 ccm	KNO_3	+ 1 ccm	H_2SO_4:	keine Färbung
2 „	„	+ 2 „	„	ebenso
2 „	„	+ 3 „	„	ebenso
2 „	„	+ 4 „	„	sofort stark rosa.

Salpetersäure reagirt demnach erst mit Brucin, wenn die Schwefelsäure das Doppelte des Volumens der Lösung beträgt.

Bei diesen Reactionen ist die grösste Aufmerksamkeit auf die Verwendung einer von Oxyden des Stickstoffs freien Schwefelsäure zu lenken. Giebt die Schwefelsäure selbst schon eine Reaction mit Brucin,

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, 1, 170, 241.

so muss die Säure, mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt, so lange in einer Platinschale zum Sieden erhitzt werden, bis die Salpetersäurereaction nicht mehr eintritt. (Vergl. auch die Reinigung nach Lunge, s. das Register.)

Prüfung auf Kohlensäure. Bei der qualitativen Analyse des Wassers beschränkt man sich in der Regel auf den Nachweis von Kohlensäure überhaupt und stellt die Unterscheidung derselben in gebundene, halb gebundene und freie Kohlensäure, wenn sie überhaupt verlangt wird, durch die quantitative Analyse fest.

Man versetzt das frisch geschöpfte Wasser in einem verschliessbaren Gefässe mit klarem Kalkwasser im Ueberschuss, indem man das Gefäss fast ganz damit anfüllt und mischt. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man denselben ab und erkennt die Kohlensäure durch das beim Uebergiessen mit Salzsäure entstehende Aufbrausen.

Freie Kohlensäure kann nach v. Pettenkofer[1]) nachgewiesen werden, indem man etwa 100 ccm Wasser mit etwa 0,5 ccm Rosolsäurelösung versetzt. Gelbfärbung der Flüssigkeit deutet auf freie Kohlensäure; wird die Lösung aber violettroth, so ist entweder keine oder nur als Bicarbonat gebundene Kohlensäure vorhanden.

Zur Bereitung des Reagens löst man 1 g Rosolsäure in 500 ccm Alkohol von etwa 80 Volumprocent und neutralisirt die orangegelbe Lösung durch tropfenweisen Zusatz von klarem Barytwasser, bis zur beginnenden röthlichen Färbung. Mit Hülfe dieses Reagens findet man, dass die meisten Wasser keine freie, sondern nur als Bicarbonat gebundene Kohlensäure enthalten.

Die Prüfung auf Eisen und Phosphorsäure wird in dem durch Kochen des Wassers sich bildenden Niederschlage vorgenommen. Man erhitzt etwa 500 ccm Wasser 20 Minuten lang zum Sieden, filtrirt den Niederschlag ab, löst einen Theil desselben in Salzsäure und prüft mit Rhodankalium oder Ferrocyankalium auf Eisen.

Einen anderen Theil löst man in Salpetersäure, verdampft zur Trockne, macht etwa vorhandene Kieselsäure durch kurzes Erhitzen über 100° unlöslich, erwärmt den Rückstand mit Wasser auf Zusatz von etwas Salpetersäure und prüft mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure.

Sauer reagirende Wasser, welche keinen Niederschlag beim Kochen bilden, müssen auf Zusatz von etwas Salpetersäure zur Trockne verdampft oder wenigstens stark concentrirt werden, um die Reactionen auf Eisen und Phosphorsäure anstellen zu können.

Schweflige Säure und Schwefelwasserstoff, welche durch directe Verunreinigung in das Wasser gelangt sein können (letzterer auch infolge Reduction von Sulfaten durch organische Substanzen),

---

[1]) Sitzungsber. d. math.-phys. Classe d. Akad. d. Wissensch. zu München 5, 55 (1875).

können in verdünntem Zustande neben einander existiren. Zum Nachweis des Schwefelwasserstoffs versetzt man etwa 300 ccm Wasser mit 2 ccm Natriumcarbonatlösung und 1 ccm Natronlauge und lässt den Niederschlag in verschlossenem Gefässe sich absetzen (vergl. S. 94). Zu der abgegossenen klaren Flüssigkeit fügt man in einem Cylinder 3 ccm alkalische Bleilösung (1 Thl. Bleiacetat in 10 Thln. Wasser gelöst und mit Natronlauge bis zum Wiederauflösen des entstandenen Niederschlages versetzt) und erkennt am Auftreten einer Bräunung oder einer schwarzen Fällung die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff.

Ist Schwefelwasserstoff vorhanden, so muss derselbe behufs Prüfung auf schweflige Säure entfernt werden, indem man etwa 500 ccm Wasser mit einigen Cubikcentimetern Cadmium- oder Kupfersulfatlösung versetzt und das Schwefelmetall nach vollständigem Absetzen abfiltrirt. Alsdann destillirt man das mit Salzsäure angesäuerte Wasser und kann nun in dem Destillate die schweflige Säure auf verschiedene Weise erkennen, indem man z. B. zu einem Theile desselben etwas Bromwasser hinzufügt und die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällt.

Zu einem anderen, grösseren Theile des Destillates fügt man in einem Kolben ein Stückchen Zink und etwas Salzsäure, hängt in den lose verstopften Hals des Kolbens ein Stück mit Bleiacetatlösung getränkten Filtrirpapiers und erwärmt im Wasserbade auf 60 bis 70°. Hierdurch wird die schweflige Säure in Schwefelwasserstoff umgewandelt, welcher das Bleipapier dunkel färbt. In einem anderen Kolben stellt man unter denselben Bedingungen einen Controlversuch mit destillirtem Wasser an, um sich zu vergewissern, dass das Zink frei ist von Schwefel.

Prüfung auf organische Substanzen. Verdampft man etwa 200 ccm Wasser in einer Porcellan- oder Platinschale auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand allmählich stärker, so geben sich organische Substanzen durch eine braune oder, bei grösseren Mengen, schwarze Färbung des Rückstandes zu erkennen. Flüchtige organische Substanzen können natürlich beim Abdampfen entweichen. Während der Zersetzung entwickelt sich, falls stickstoffhaltige Substanzen zugegen sind, der Geruch nach brennenden Haaren oder Federn. Während des Abdampfens ist die Schale vor atmosphärischem Staub zu schützen. Eine Braunfärbung kann indess auch durch einen Eisengehalt verursacht werden. Letztere Färbung verschwindet beim stärkeren Glühen nicht, während der durch Zersetzung von organischer Substanz gefärbte Rückstand nach dem Glühen wieder weiss wird.

Eine andere, schneller auszuführende Reaction beruht auf der Oxydation der organischen Substanzen durch Kaliumpermanganat in saurer Lösung. Man erhitzt etwa 100 ccm Wasser nach dem Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure zum Sieden und lässt eine Lösung von Kaliumpermanganat zutropfen, von der Concentration, wie sie zur quantitativen Bestimmung (s. diese) benutzt wird. Tritt eine Entfärbung

des gerötheten Wassers ein, so wird die quantitative Bestimmung nothwendig. Zu berücksichtigen ist, dass salpetrige Säure und Eisenoxydul dieselbe Reaction geben (vergl. die quantitative Bestimmung weiter unten).

Die angeführten Reactionen lassen selten einen Schluss auf die Natur der organischen Substanz ziehen; denn die Erkennung von stickstoffhaltigen Körpern durch den beim Erhitzen des Abdampfrückstandes auftretenden Geruch nach brennender Hornsubstanz giebt nur bei Anwesenheit grösserer Mengen derselben ein unzweifelhaftes Resultat.

P. Griess[1]) hat in der Diazobenzolsulfosäure, $(C_6H_5)_2N_2SO_3H$, ein sehr empfindliches Reagens auf organische Substanzen gefunden, welches namentlich mit den animalischen Auswurfstoffen, sowie mit den Verwesungsproducten von Thier- und Pflanzenbestandtheilen scharfe Reactionen giebt.

Man bereitet das Reagens durch Vermischen der Diazosäure mit der 100fachen Menge Wasser und Hinzufügen von etwas überschüssiger Natronlauge. Von dieser Lösung bringt man zwei bis vier Tropfen zu etwa 100 ccm Wasser, welche sich in einem engen Cylinder von farblosem Glase befinden, rührt um und beobachtet, ob eine Gelbfärbung eintritt. Entsteht die Reaction erst innerhalb fünf Minuten, so kann die nahezu vollständige Abwesenheit der genannten Verunreinigungen angenommen werden.

Da das Reagens sich nach und nach von selbst gelb färbt, so darf man es nur im frischen Zustande gebrauchen; man kann den Versuch auch so anstellen, dass man in das Wasser, nach Zufügen von ein bis zwei Tropfen Kalilauge (spec. Gewicht 1,27), ein Körnchen der Säure von der Grösse eines Stecknadelknopfes bringt und umrührt. Wie bei allen derartigen colorimetrischen Proben ist ein Controlversuch mit destillirtem Wasser zu empfehlen. Das Reagens giebt in Wasser, welches 0,2 ccm normalen Menschenharn oder 0,02 ccm Pferdeharn im Liter enthält, noch deutliche Gelbfärbung.

Da die Reaction darauf beruht, dass die Diazobenzolsulfosäure mit den in den oben genannten Verunreinigungen enthaltenen Körpern, wie Phenol, Kresol, Skatol, Indol etc., gelb gefärbte Azoverbindungen liefert, so geben die an Phenolen reichen Abflusswässer von Gasfabriken selbstverständlich die Reaction in intensiver Weise.

Flüchtige organische Stoffe, z. B. Leuchtgas, lassen sich oft durch den Geruch erkennen, wenn man eine Probe von etwa $^1/_4$ Liter in einem weithalsigen Kolben schüttelt. Schärfer tritt der Geruch beim Erwärmen der Probe auf 40 bis 50^0 auf. Riecht das Wasser nach Schwefelwasserstoff, so beseitigt man diesen Geruch durch etwas zugefügte Kupfersulfatlösung und wiederholt die Geruchsprobe, wobei dann häufig auch ein fauliger Geruch, der durch den Schwefelwasserstoffgeruch verdeckt wurde, hervortritt.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 21, 1830 (1888).

Die auf S. 94 bis 100 angegebenen Reactionen werden mit dem entweder ursprünglich klaren Wasser oder, im Falle der Anwesenheit suspendirter Bestandtheile, nach dem Absetzen bezw. Abfiltriren derselben angestellt. Soll die Natur dieser, meist von aufgeschwemmten Bodenbestandtheilen herrührenden Substanzen festgestellt werden, so analysirt man den abfiltrirten, ausgewaschenen Rückstand nach dem gewöhnlichen Gang der qualitativen Analyse für Silicate. Organische Beimengungen lassen sich durch Glühen des getrockneten Rückstandes erkennen und werden vor Beginn der Analyse zerstört.

Zur Auffindung von Bestandtheilen, welche bei der beschriebenen Prüfung nicht oder in unbestimmter Weise erkannt werden, sowie zum Nachweis der Alkalien, dampft man eine grössere Menge, 1 bis 2 Liter, Wasser ein und unterwirft den Rückstand der qualitativen Analyse.

Nachdem man den wässerigen Auszug eines Theiles desselben auf Salzsäure und Salpetersäure geprüft, in einem anderen Theile durch Ansäuern mit Salzsäure Kohlendioxyd, und in der salzsauren Lösung Schwefelsäure erkannt hat, glüht man den Rest des Rückstandes zur Zerstörung der etwa vorhandenen organischen Substanzen, und scheidet in der bekannten Weise die Kieselsäure ab (Eindampfen des Rückstandes mit Salzsäure, Erhitzen, Erwärmen mit Wasser und Salzsäure, Filtriren, vergl. Bd. I, S. 604).

Gewisse Schwermetalle der Schwefelwasserstoffgruppe, welche nur in seltenen Fällen vorhanden sind, werden nach weiter unten angegebenem Verfahren in besonderen Wasserproben aufgesucht. Sind dieselben zugegen, was durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in einen Theil des sauren Filtrats von der Kieselsäure erkannt wird, so werden sie gefällt und abfiltrirt. Das erhaltene Filtrat, oder, bei negativem Ausfall der Reaction mit Schwefelwasserstoff, das Filtrat von der Kieselsäure, wird in der Hitze mit etwas Salpetersäure oxydirt, nach Zusatz von etwas Salmiak mit Ammoniak in geringem Ueberschuss versetzt und der aus Hydroxyden und Phosphaten von Eisen und Aluminium bestehende Niederschlag abfiltrirt. Man löst einen Theil des letzteren in Salpetersäure und prüft mit Ammoniummolybdat auf Phosphorsäure. Die salzsaure Lösung des übrigen Niederschlages giesst man in fast zum Sieden erhitzte, kieselsäure- und thonerdefreie Natronlauge (vergl. Bd. I, S. 566, 3 und S. 567, 1), löst den abfiltrirten Niederschlag in Salzsäure und prüft auf Eisen. Das alkalische Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und zur Reaction auf Thonerde in der Siedehitze mit Ammoniak versetzt.

In dem ammoniakalischen Filtrate vom Eisen-Aluminiumphosphat kann Mangan enthalten sein, welches durch Zufügen von Schwefelammonium und längeres Stehen als Sulfür ausgefällt und durch Schmelzen des letzteren mit Soda und Salpeter auf dem Platinblech identificirt wird.

Nachdem man im Filtrat vom Schwefelmangan das überschüssige

Schwefelammonium zerstört hat, fällt man den Kalk durch Ammoniak und Ammoniumoxalat und prüft einen Theil des Filtrats vom Calciumoxalat auf Magnesia.

Den ganzen Rest des Filtrats verdampft man zur Trockne und verjagt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen. Ein etwa bleibender Rückstand besteht, falls keine Magnesia vorhanden war, aus Alkalisalzen, im anderen Falle, zum Theil wenigstens, aus Magnesia, welche zur Isolirung der Alkalisalze entfernt werden muss. Da Sulfate vorhanden sein können, so muss die Abscheidung der Magnesia und der Schwefelsäure durch Baryumhydroxyd geschehen. Man löst den Glührückstand in Wasser, versetzt mit Barytwasser in geringem Ueberschuss, wodurch die Magnesia als Hydroxyd, die Schwefelsäure als Baryumsulfat abgeschieden wird, erhitzt und filtrirt. Aus dem Filtrate scheidet man das überschüssige Baryumhydroxyd mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat ab, filtrirt, verdampft zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze und dampft den aus Alkalicarbonaten bestehenden Rückstand auf Zusatz von etwas Salzsäure ab, wonach die Alkalien als Chloride zurückbleiben. Die Erkennung von Kalium neben Natrium geschieht nach den Bd. I angeführten Methoden.

Wasser, welches Spuren von Kupfer oder Blei enthält, bräunt sich nach dem Ansäuern mit Salzsäure beim Einleiten von Schwefelwasserstoff. Da die Sulfide, auf diese Weise gefällt, sich aber sehr langsam absetzen, so gewinnt man an Zeit, wenn man zunächst eine grössere Menge (1 bis 2 Liter) Wasser, mit etwas Salzsäure versetzt, auf 100 bis 200 ccm eindampft und erst dann mit Schwefelwasserstoff fällt. Ein anderes Verfahren, wobei die Sulfide durch eine indifferente Substanz niedergerissen werden, siehe Bd. I, S. 72. Daselbst ist auch die Unterscheidung von Kupfer und Blei angegeben.

In dem von den Sulfiden getrennten Filtrat kann Zink direct gefällt werden, indem man die salzsaure Lösung durch Zusatz von überschüssigem Natriumacetat in essigsaure Lösung umwandelt und von neuem Schwefelwasserstoff einleitet. Zink kann auch aus dem beim Kochen des Wassers sich bildenden Niederschlage, in den es als basisches Carbonat eingeht, direct mit verdünnter Essigsäure ausgezogen und in dieser Lösung mit Schwefelwasserstoff gefällt werden.

Um ein Wasser auf einen Gehalt an arseniger Säure oder an Arsensäure, welche ihren Ursprung in Abwässern aus Fabriken haben können, zu prüfen, giesst man dasselbe direct in kleinen Mengen in den Wasserstoffentwickler eines Marsh'schen Apparates, dessen Wasserstoff nach längerer Entwicklung als arsenfrei befunden wurde.

Quantitative Analyse des Wassers.

Im Nachstehenden ist in getrennten Capiteln die Bestimmung sämmtlicher Stoffe beschrieben, welche Gegenstand einer gewöhnlichen

Wasseranalyse sein können. Welche von diesen Bestimmungen im einzelnen Falle auszuführen sind, das hängt, wie früher schon bemerkt, von der Frage ab, auf welche die chemische Analyse die Antwort geben soll. Die Frage, ob ein Wasser zu dem einen oder anderen Gebrauch gut sei, kann an den Analytiker als solchen kaum gestellt werden, ebenso wenig, wie er darüber zu entscheiden hat, ob eine Bronze- oder Stahlsorte einer bestimmten Verwendung entspricht oder nicht. Bei der Frage nach Genussfähigkeit oder Schädlichkeit eines Trinkwassers ist dieses um so weniger möglich, als dabei die mikroskopische und bacteriologische Untersuchung mit entscheidend ist. Diese sind aber in das vorliegende Werk nicht aufgenommen worden. Immerhin sollen am Schlusse dieses Abschnittes einige für den Analytiker in dieser Beziehung leitende Gesichtspunkte aufgestellt werden.

1. Bestimmung der suspendirten Stoffe.

Sind dieselben so fein, dass sie durch Filtration nicht getrennt werden können, so lässt man 1 bis 2 Liter Wasser, in gut verschlossenem Glasgefäss, bis zur vollständigen Klärung an einem kühlen Orte stehen, filtrirt den Bodensatz auf einem bei 100° getrockneten Filter ab, wäscht mit destillirtem Wasser nach und bestimmt das Gewicht nach dem Trocknen bei 100°. — Zur Bestimmung der in Suspension gewesenen organischen Substanzen bringt man das Filter sammt dem Inhalt in einen gewogenen Platintiegel und glüht bis zur Veraschung des Filters, wonach man den Rückstand mit Ammoniumcarbonatlösung befeuchtet und nochmals ganz schwach bis zur Verjagung des Ammoniumsalzes glüht. Diese Operation hat den Zweck, etwa vorhandene Carbonate des Calciums und Magnesiums, welche durch das starke Glühen in Oxyde verwandelt werden, wieder herzustellen (vergl. übrigens S. 105). Die Gewichtsdifferenz unter Berücksichtigung der Filterasche ergiebt die organische Substanz.

2. Bestimmung des Abdampfrückstandes.

Da es sich hier, sowie bei allen folgenden Bestimmungen, nur um die in Lösung befindlichen Bestandtheile handelt, so werden die Proben nur von dem klaren, also eventuell filtrirten Wasser abgemessen.

Man misst 250 bis 500 ccm Wasser ab und dampft dieselben mit der nöthigen Vorsicht, zur Verhütung des Verspritzens infolge von Gasentwicklung, in einer gewogenen Platinschale ein, indem man in kleinen Mengen nachfüllt und das an der Wand des Messgefässes haftende Wasser schliesslich mit ein wenig destillirtem Wasser in die Schale spült. Das Verdampfen kann zuerst über freier, durch eine Asbestplatte vertheilter Flamme geschehen; die letzten Reste des Wassers müssen aber, um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, auf dem Wasserbade verdampft werden. Durch Aufhängen eines Victor

Meyer'schen Schutztrichters über der Schale verhindert man das Hineinfallen von Staub.

Der Abdampfrückstand wird im Luftbade bei 100° getrocknet und von Stunde zu Stunde die Gewichtsabnahme controlirt, bis zwei Wägungen höchstens um einige Milligramm von einander abweichen. Vor jeder Wägung muss die Schale im Exsiccator vollständig erkaltet sein.

Was nun die Berechnung des Resultates sowohl für diese wie alle folgenden Bestimmungen anlangt, so geben einige Analytiker die gefundenen Werthe in Gramm auf 100000 ccm, andere auf 1000 ccm Wasser bezogen, an. Die erstgenannte Darstellungsweise gestattet einen directen Vergleich mit den Härtegraden (siehe diese); die auf 1 Liter bezogenen Gehaltsangaben entsprechen mehr den sonst in der Analyse üblichen Grössen. Auf alle Fälle muss in der Zusammenstellung der analytischen Resultate das gewählte Volumen, auf welches sich die Werthe beziehen, hervorgehoben werden.

Bezüglich der Temperatur, bei welcher der Abdampfrückstand vor dem Wägen getrocknet werden soll, besteht ebenfalls keine Uebereinstimmung. Der bei 100° getrocknete Rückstand kann nicht in allen Fällen als wasserfrei betrachtet werden, da Krystallwasser enthaltende Salze zugegen sein können, welche ihr Wasser erst bei höheren Temperaturen abgeben, z. B. Calciumsulfat, oder auch hygroskopische Verbindungen, wie die Chloride des Calciums und Magnesiums. Das Trocknen wurde daher früher auch wohl bei 180° bis zum constanten Gewichte vorgenommen und der auf diese Weise erhaltene Rückstand als Gesammtmenge der Salze und der etwa beigemengten organischen Substanzen bezeichnet. Bei dieser Temperatur können aber schon leicht zersetzbare organische Substanzen zerstört werden, während anderseits eine vollständige Austrocknung doch nicht gesichert ist, da z. B. Magnesiumsulfat sein Wasser erst bei 200° vollständig abgiebt. (Vergl. hierüber das S. 83 Gesagte.) Auf Veranlassung von E. Sell sind zahlreiche Bestimmungen gemacht worden, bei welchen der Abdampfrückstand bei 100°, bei 140° und bei 180° jedesmal bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Während einige Proben vollständige Gewichtsconstanz bei diesen drei Temperaturgraden zeigten, ergaben andere erhebliche Differenzen, z. B. 70,2 bis 70,0 bis 63,7, sogar 42,0 bis 32,0 bis 22,0 Thle. in 100000 Thln. Wasser. Die Ermittelung des Abdampfrückstandes kann daher nur den Zweck haben, die Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile eines Wassers annähernd festzustellen. Sie kann aus den angegebenen Gründen nicht zur Controle der bei den Einzelbestimmungen erhaltenen Gesammtsumme der festen Bestandtheile dienen. Die Trocknung bei 100° ist daher in den meisten Fällen vorzuziehen, jedenfalls aber die angewandte Temperatur beim Aufstellen der Resultate anzuführen.

Dieselbe Unsicherheit liegt in der Angabe des Glühverlustes, wenn man erwägt, dass beim Glühen der getrockneten Masse nicht

allein organische Substanzen zerstört, sondern auch Nitrate, Nitrite, Chloride und Sulfate zersetzt, Alkalichloride verflüchtigt und Carbonate in Oxyde verwandelt werden können. Die Rückbildung der Carbonate durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (vergl. S. 103) kann also nur eine theilweise Wiederherstellung der Zusammensetzung des Rückstandes bewirken, abgesehen davon, dass auch die Kieselsäure sich mit einem Theil der gebildeten Oxyde verbunden hat und so die Rückbildung der Oxyde in Carbonate unmöglich macht. Wenn der Glühverlust trotzdem in der Regel bestimmt wird, so geschieht es aus dem Grunde, weil derselbe allgemeine Anhaltspunkte über das Vorhandensein von Substanzen liefert, welche in gutem Wasser nicht vorhanden sind.

Bestimmung der Kieselsäure.

Man verdampft wenigstens 1 Liter des klaren Wassers in einer Platinschale zur Trockne, glüht schwach zur Zerstörung der organischen Substanzen und erwärmt den mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Rückstand kurze Zeit im Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser decantirt man die Lösung auf ein Filter, wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser und bringt schliesslich die Kieselsäure aufs Filter, auf welchem sie mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen wird. Lösung und Waschwasser werden für die nachfolgenden Bestimmungen aufgehoben. Die getrocknete Kieselsäure bringt man sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel, zerstört das Papier durch vorsichtiges Erhitzen des bedeckten Tiegels und steigert die Temperatur bei geöffnetem Tiegel allmählich, bis die Kieselsäure die rein weisse Farbe angenommen hat. Die angegebenen Vorsichtsmaassregeln beim Glühen sind erforderlich um das leichte Verstäuben der Kieselsäure zu verhindern. Beim Erhitzen mit reiner Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure im Platintiegel darf die Kieselsäure keinen Rückstand hinterlassen (vergl. Analyse der Mineralwasser).

Bestimmung des Eisens und des Aluminiums.

Das beim Abfiltriren der Kieselsäure erhaltene Filtrat wird mit etwas Salpetersäure erhitzt, um etwa noch vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, wonach man die Hydroxyde von Eisen und Aluminium durch Ammoniak abscheidet (siehe Bd. I, S. 562, 564). Da die ammoniakalische Lösung aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und dem Niederschlage sich somit Calciumcarbonat beimischen kann, so ist eine doppelte Fällung der Hydroxyde zu empfehlen. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen und enthält die Summe von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, welche auf 1000 bezw. 100 000 Thle. Wasser bezogen wird.

Bestimmung des Eisens.

Dieselbe kann auf maassanalytischem und auf colorimetrischem Wege geschehen. Ist die Eisenmenge sehr gering, was sich an der Farbe des Thonerde-Eisenniederschlages zu erkennen giebt, so muss man zur maassanalytischen Bestimmung ein grösseres Quantum Wasser, etwa 5 Liter, verdampfen. Man löst den Abdampfrückstand, nach dem Zerstören der organischen Substanzen, in einem Gemisch aus gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure und Wasser unter Erwärmen auf und spült das Ganze in einen Kolben, in welchem man das gebildete Eisenoxyd durch ein Stückchen reines Zink (vergl. Bd. I, S. 448) reducirt, während man gleichzeitig einen Strom Kohlendioxyd durch den Kolben leitet. Nach vollständiger Reduction titrirt man das Eisen mit einer Kaliumpermanganatlösung, von welcher 1 ccm ungefähr 0,00556 g Fe entspricht. Den gefundenen Eisengehalt rechnet man für die Gesammtaufstellung der Analyse auf Oxydul um [1]).

Zur Bestimmung der Thonerde rechnet man den Eisengehalt auf Eisenoxyd um und zieht die Menge des letzteren von der oben gefundenen Summe von Eisenoxyd und Thonerde ab.

Das Princip der colorimetrischen Eisenbestimmung nach Lunge ist bereits Bd. I, S. 598 erörtert worden. A. Seyda [2]) wendet die Lunge'sche Methode in wenig abgeänderter Form auf die Wasseruntersuchung an. J. König [3]) hat die Methode durch Herstellung einer Farbenscala und eines Apparates zu einer leicht ausführbaren gemacht, indem er die Farbentöne, welche sechs Lösungen von verschiedenem Eisengehalt mit Rhodankalium erzeugen, auf chromolithographischem Papier hat vervielfältigen lassen, wodurch die umständliche Darstellung der Vergleichslösungen entbehrlich gemacht wird.

Fig. 39.

Die sechs Papierstreifen befinden sich auf den Seitenflächen eines um seine Axe drehbaren sechsseitigen Prismas (Fig. 39), und der Glascylinder mit der Versuchslösung wird in einen halbcylinderförmigen Schirm gestellt, welcher von einem am Fusse des Apparates

---

[1]) Während der Drucklegung dieses Bogens ist eine Arbeit von W. H. Gintl [Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 402, 424] über maassanalytische Bestimmung des Eisens und eine neue Methode der Reduction von Eisenoxydverbindungen erschienen. Gintl erklärt alle bisher benutzten Reductionsmittel für mehr oder minder fehlerhaft und schlägt statt derselben eine elektrolytisch mit Wasserstoff beladene Palladiumdrahtspirale vor. — [2]) Chem.-Ztg. 22, 1086 (1898). — [3]) Ibid. 21, 599 (1897).

befestigten Arm getragen wird. Der Apparat wird von Rob. Muencke, Berlin NW, angefertigt.

Zur Herstellung der sechs gefärbten Eisenlösungen, deren Farbentöne durch die sechs Papierstreifen der Scala wiedergegeben sind, dient folgendes Verfahren. Man zerreibt Eisenalaun [Kaliumferrisulfat, $Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 24 H_2O$, Mol.-Gew. 999,44, H = 1], befreit das Krystallpulver durch Pressen zwischen Filtrirpapier von Feuchtigkeit und löst 0,899 g davon unter Zusatz von wenig Salzsäure in Wasser zu 1 Liter auf. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,1 mg Fe. Von dieser Lösung verdünnt man 1, 2, 4, 6, 9, 15 ccm mit Wasser zu je 100 ccm, versetzt mit 2 bis 3 ccm Rhodanammoniumlösung (1 : 10) und 1 ccm concentrirter Salzsäure und erhält auf diese Weise sechs Lösungen (Nr. 1 ... 6, Colonne I), welche 0,1, 0,2, 0,4, ..., 1,50 mg Eisen enthalten (Colonne III); die Colonnen IV und V enthalten die Eisenmengen, umgerechnet in Oxydul bezw. Oxyd, $FeO = {}^{9}/_{7}$ Fe, $Fe_2O_3 = {}^{10}/_{7}$ Fe.

I Farbenton Nr.	II ccm Eisen-alaunlösung zu 100 ccm verdünnt	III mg Fe in 100 ccm	IV mg FeO in 100 ccm	V mg Fe_2O_3 in 100 ccm
1	1	0,10	0,129	0,143
2	2	0,20	0,257	0,286
3	4	0,40	0,514	0,571
4	6	0,60	0,771	0,857
5	9	0,90	1,157	1,286
6	15	1,50	1,929	2,143

Die auf jedem Farbenstreifen angegebene Zahl bedeutet die Anzahl Milligramm Eisen, welche in 100 ccm der gleichgefärbten Versuchslösung enthalten sind.

Der Versuch wird in folgender Weise angestellt. Man fügt zu einem abgemessenen Volumen (200 bis 500 ccm) Wasser einige Körnchen Kaliumchlorat, 1 ccm eisenfreie Salzsäure (spec. Gew. 1,10) und kocht in einer eisenfreien Porcellanschale, bis alles Chlor verjagt ist. Nach dem Erkalten in der bedeckten Schale stellt man durch Hinzufügen von destillirtem W[illegible]ser das ursprüngliche Volumen (200 oder 500 ccm) wieder her, bring[illegible]m dieses Wassers in einen Hehner'schen Glascylinder (S. 10[illegible]etzt mit 2 bis 3 ccm Rhodanammoniumlösung und 1 [illegible] Salzsäure. Alsdann bringt man den Cylinder in [illegible] stellt durch Drehen des Colorimeters den Farben- [illegible]ierbei stellt man sich seitwärts von dem in annähernd [illegible]e mit dem Auge befindlichen Apparate so auf, dass der [illegible]r Farbenstreifen hervortritt und dem der Flüssigkeit im Cylinder [illegible]ch ist. Die Beobachtung geschieht also bei auffallendem, zer-

Meyer'schen Schutztrichters über der Schale verhindert man das Hineinfallen von Staub.

Der Abdampfrückstand wird im Luftbade bei 100° getrocknet und von Stunde zu Stunde die Gewichtsabnahme controlirt, bis zwei Wägungen höchstens um einige Milligramm von einander abweichen. Vor jeder Wägung muss die Schale im Exsiccator vollständig erkaltet sein.

Was nun die Berechnung des Resultates sowohl für diese wie alle folgenden Bestimmungen anlangt, so geben einige Analytiker die gefundenen Werthe in Gramm auf 100 000 ccm, andere auf 1000 ccm Wasser bezogen, an. Die erstgenannte Darstellungsweise gestattet einen directen Vergleich mit den Härtegraden (siehe diese); die auf 1 Liter bezogenen Gehaltsangaben entsprechen mehr den sonst in der Analyse üblichen Grössen. Auf alle Fälle muss in der Zusammenstellung der analytischen Resultate das gewählte Volumen, auf welches sich die Werthe beziehen, hervorgehoben werden.

Bezüglich der Temperatur, bei welcher der Abdampfrückstand vor dem Wägen getrocknet werden soll, besteht ebenfalls keine Uebereinstimmung. Der bei 100° getrocknete Rückstand kann nicht in allen Fällen als wasserfrei betrachtet werden, da Krystallwasser enthaltende Salze zugegen sein können, welche ihr Wasser erst bei höheren Temperaturen abgeben, z. B. Calciumsulfat, oder auch hygroskopische Verbindungen, wie die Chloride des Calciums und Magnesiums. Das Trocknen wurde daher früher auch wohl bei 180° bis zum constanten Gewichte vorgenommen und der auf diese Weise erhaltene Rückstand als Gesammtmenge der Salze und der etwa beigemengten organischen Substanzen bezeichnet. Bei dieser Temperatur können aber schon leicht zersetzbare organische Substanzen zerstört werden, während anderseits eine vollständige Austrocknung doch nicht gesichert ist, da z. B. Magnesiumsulfat sein Wasser erst bei 200° vollständig abgiebt. (Vergl. hierüber das S. 83 Gesagte.) Auf Veranlassung von E. Sell sind zahlreiche Bestimmungen gemacht worden, bei welchen der Abdampfrückstand bei 100°, bei 140° und bei 180° jedesmal bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Während einige Proben vollständige Gewichtsconstanz bei diesen drei Temperaturgraden zeigten, ergaben andere erhebliche Differenzen, z. B. 70,2 bis 70,0 bis 63,7, sogar 42,0 bis 32,0 bis 22,0 Thle. in 100 000 Thln. Wasser. Die Ermittelung des Abdampfrückstandes kann daher nur den Zweck haben, die Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile eines Wassers annähernd festzustellen. Sie kann aus den angegebenen Gründen nicht zur Controle der bei den Einzelbestimmungen erhaltenen Gesammtsumme der festen Bestandtheile dienen. Die Trocknung bei 100° ist daher in den meisten Fällen vorzuziehen, jedenfalls aber die angewandte Temperatur beim Aufstellen der Resultate anzuführen.

Dieselbe Unsicherheit liegt in der Angabe des Glühverlustes, wenn man erwägt, dass beim Glühen der getrockneten Masse nicht

allein organische Substanzen zerstört, sondern auch Nitrate, Nitrite, Chloride und Sulfate zersetzt, Alkalichloride verflüchtigt und Carbonate in Oxyde verwandelt werden können. Die Rückbildung der Carbonate durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (vergl. S. 103) kann also nur eine theilweise Wiederherstellung der Zusammensetzung des Rückstandes bewirken, abgesehen davon, dass auch die Kieselsäure sich mit einem Theil der gebildeten Oxyde verbunden hat und so die Rückbildung der Oxyde in Carbonate unmöglich macht. Wenn der Glühverlust trotzdem in der Regel bestimmt wird, so geschieht es aus dem Grunde, weil derselbe allgemeine Anhaltspunkte über das Vorhandensein von Substanzen liefert, welche in gutem Wasser nicht vorhanden sind.

Bestimmung der Kieselsäure.

Man verdampft wenigstens 1 Liter des klaren Wassers in einer Platinschale zur Trockne, glüht schwach zur Zerstörung der organischen Substanzen und erwärmt den mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Rückstand kurze Zeit im Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser decantirt man die Lösung auf ein Filter, wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser und bringt schliesslich die Kieselsäure aufs Filter, auf welchem sie mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen wird. Lösung und Waschwasser werden für die nachfolgenden Bestimmungen aufgehoben. Die getrocknete Kieselsäure bringt man sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel, zerstört das Papier durch vorsichtiges Erhitzen des bedeckten Tiegels und steigert die Temperatur bei geöffnetem Tiegel allmählich, bis die Kieselsäure die rein weisse Farbe angenommen hat. Die angegebenen Vorsichtsmaassregeln beim Glühen sind erforderlich um das leichte Verstäuben der Kieselsäure zu verhindern. Beim Erhitzen mit reiner Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure im Platintiegel darf die Kieselsäure keinen Rückstand hinterlassen (vergl. Analyse der **Mineralwasser**).

Bestimmung des Eisens und des Aluminiums.

Das beim Abfiltriren der Kieselsäure erhaltene Filtrat wird mit etwas Salpetersäure erhitzt, um etwa noch vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, wonach man die Hydroxyde von Eisen und Aluminium durch Ammoniak abscheidet (siehe Bd. I, S. 562, 564). Da die ammoniakalische Lösung aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und dem Niederschlage sich somit Calciumcarbonat beimischen kann, so ist eine doppelte Fällung der Hydroxyde zu empfehlen. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen und enthält die Summe von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, welche auf 1000 bezw. 100 000 Thle. Wasser bezogen wird.

Meyer'schen Schutztrichters über der Schale verhindert man das Hineinfallen von Staub.

Der Abdampfrückstand wird im Luftbade bei 100° getrocknet und von Stunde zu Stunde die Gewichtsabnahme controlirt, bis zwei Wägungen höchstens um einige Milligramm von einander abweichen. Vor jeder Wägung muss die Schale im Exsiccator vollständig erkaltet sein.

Was nun die Berechnung des Resultates sowohl für diese wie alle folgenden Bestimmungen anlangt, so geben einige Analytiker die gefundenen Werthe in Gramm auf 100000 ccm, andere auf 1000 ccm Wasser bezogen, an. Die erstgenannte Darstellungsweise gestattet einen directen Vergleich mit den Härtegraden (siehe diese); die auf 1 Liter bezogenen Gehaltsangaben entsprechen mehr den sonst in der Analyse üblichen Grössen. Auf alle Fälle muss in der Zusammenstellung der analytischen Resultate das gewählte Volumen, auf welches sich die Werthe beziehen, hervorgehoben werden.

Bezüglich der Temperatur, bei welcher der Abdampfrückstand vor dem Wägen getrocknet werden soll, besteht ebenfalls keine Uebereinstimmung. Der bei 100° getrocknete Rückstand kann nicht in allen Fällen als wasserfrei betrachtet werden, da Krystallwasser enthaltende Salze zugegen sein können, welche ihr Wasser erst bei höheren Temperaturen abgeben, z. B. Calciumsulfat, oder auch hygroskopische Verbindungen, wie die Chloride des Calciums und Magnesiums. Das Trocknen wurde daher früher auch wohl bei 180° bis zum constanten Gewichte vorgenommen und der auf diese Weise erhaltene Rückstand als Gesammtmenge der Salze und der etwa beigemengten organischen Substanzen bezeichnet. Bei dieser Temperatur können aber schon leicht zersetzbare organische Substanzen zerstört werden, während anderseits eine vollständige Austrocknung doch nicht gesichert ist, da z. B. Magnesiumsulfat sein Wasser erst bei 200° vollständig abgiebt. (Vergl. hierüber das S. 83 Gesagte.) Auf Veranlassung von E. Sell sind zahlreiche Bestimmungen gemacht worden, bei welchen der Abdampfrückstand bei 100°, bei 140° und bei 180° jedesmal bis zum constanten Gewicht getrocknet wurde. Während einige Proben vollständige Gewichtsconstanz bei diesen drei Temperaturgraden zeigten, ergaben andere erhebliche Differenzen, z. B. 70,2 bis 70,0 bis 63,7, sogar 42,0 bis 32,0 bis 22,0 Thle. in 100000 Thln. Wasser. Die Ermittelung des Abdampfrückstandes kann daher nur den Zweck haben, die Summe der nicht flüchtigen Bestandtheile eines Wassers annähernd festzustellen. Sie kann aus den angegebenen Gründen nicht zur Controle der bei den Einzelbestimmungen erhaltenen Gesammtsumme der festen Bestandtheile dienen. Die Trocknung bei 100° ist daher in den meisten Fällen vorzuziehen, jedenfalls aber die angewandte Temperatur beim Aufstellen der Resultate anzuführen.

Dieselbe Unsicherheit liegt in der Angabe des Glühverlustes, wenn man erwägt, dass beim Glühen der getrockneten Masse nicht

allein organische Substanzen zerstört, sondern auch Nitrate, Nitrite, Chloride und Sulfate zersetzt, Alkalichloride verflüchtigt und Carbonate in Oxyde verwandelt werden können. Die Rückbildung der Carbonate durch Erhitzen mit Ammoniumcarbonat (vergl. S. 103) kann also nur eine theilweise Wiederherstellung der Zusammensetzung des Rückstandes bewirken, abgesehen davon, dass auch die Kieselsäure sich mit einem Theil der gebildeten Oxyde verbunden hat und so die Rückbildung der Oxyde in Carbonate unmöglich macht. Wenn der Glühverlust trotzdem in der Regel bestimmt wird, so geschieht es aus dem Grunde, weil derselbe allgemeine Anhaltspunkte über das Vorhandensein von Substanzen liefert, welche in gutem Wasser nicht vorhanden sind.

Bestimmung der Kieselsäure.

Man verdampft wenigstens 1 Liter des klaren Wassers in einer Platinschale zur Trockne, glüht schwach zur Zerstörung der organischen Substanzen und erwärmt den mit concentrirter Salzsäure befeuchteten Rückstand kurze Zeit im Wasserbade. Nach dem Verdünnen mit etwa 50 ccm Wasser decantirt man die Lösung auf ein Filter, wiederholt die Behandlung des Rückstandes mit Salzsäure und Wasser und bringt schliesslich die Kieselsäure aufs Filter, auf welchem sie mit heissem Wasser vollständig ausgewaschen wird. Lösung und Waschwasser werden für die nachfolgenden Bestimmungen aufgehoben. Die getrocknete Kieselsäure bringt man sammt dem Filter in einen gewogenen Platintiegel, zerstört das Papier durch vorsichtiges Erhitzen des bedeckten Tiegels und steigert die Temperatur bei geöffnetem Tiegel allmählich, bis die Kieselsäure die rein weisse Farbe angenommen hat. Die angegebenen Vorsichtsmaassregeln beim Glühen sind erforderlich um das leichte Verstäuben der Kieselsäure zu verhindern. Beim Erhitzen mit reiner Fluorwasserstoffsäure und Schwefelsäure im Platintiegel darf die Kieselsäure keinen Rückstand hinterlassen (vergl. Analyse der Mineralwasser).

Bestimmung des Eisens und des Aluminiums.

Das beim Abfiltriren der Kieselsäure erhaltene Filtrat wird mit etwas Salpetersäure erhitzt, um etwa noch vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überzuführen, wonach man die Hydroxyde von Eisen und Aluminium durch Ammoniak abscheidet (siehe Bd. I, S. 562, 564). Da die ammoniakalische Lösung aus der Luft Kohlendioxyd anzieht und dem Niederschlage sich somit Calciumcarbonat beimischen kann, so ist eine doppelte Fällung der Hydroxyde zu empfehlen. Der mit heissem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird geglüht und gewogen und enthält die Summe von Eisenoxyd und Aluminiumoxyd, welche auf 1000 bezw. 100 000 Thle. Wasser bezogen wird.

$$Mn_2O_7 + \underset{(556\ Fe)}{10\,FeO} = 2\,MnO + 5\,Fe_2O_3$$

$$Mn_2O_7 + \underset{(198,5\ Ca)}{5\,CaC_2O_4} = 2\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,CaO$$

verhält sich

$$\overset{Fe}{556} : \overset{Ca}{198,5} \quad \text{oder} \quad \overset{Fe}{14} : \overset{Ca}{5} = \frac{(25 - 1,5\ aq)\,p}{q} : x,$$

woraus

$$x = \frac{(25 - 1,5\ aq)\,p\,.\,5}{q\,.\,14}\ g\ \text{Calcium in 100 ccm Wasser.}$$

Bestimmung der Magnesia.

Das S. 110 nach der gewichtsanalytischen Fällung des Kalkes beiseite gestellte Filtrat wird stark ammoniakalisch gemacht, die Magnesia mit Natriumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat bestimmt. Ueber die bei genauen Bestimmungen nöthigen Vorsichtsmaassregeln sowohl für die Bestimmung des Magnesiums als auch dessen Trennung von Calcium vergl. Bd. I, S. 830 bis 836.

Bestimmung der Alkalien.

Dieselbe wird in einer besonderen Probe vorgenommen. Man dampft wenigstens 1 Liter Wasser in einer Platinschale bis auf 150 oder 200 ccm ein, fügt 15 bis 20 ccm einer gesättigten Lösung von Baryumhydroxyd hinzu und befördert das Absetzen des Niederschlages durch Erwärmen. Der Niederschlag besteht oder kann bestehen aus Carbonaten und Hydroxyden des Calciums und Magnesiums, aus Hydroxyden des Eisens und des Aluminiums, aus Baryumsulfat und -carbonat, und enthält ausserdem etwa vorhandene Kieselsäure und Phosphorsäure, während die Alkalien als Chloride oder, falls dieselben als Sulfate vorhanden waren, als Hydroxyde, neben überschüssigem Baryumhydroxyd (und event. Chlorcalcium) in Lösung bleiben. Man bringt die Lösung und den Niederschlag in einen 250 ccm-Kolben, spült die Schale mit destillirtem Wasser nach, bringt das Volumen auf 250 ccm und mischt.

Nach dem Absetzen des Niederschlages filtrirt man durch ein trockenes Filter, erhitzt 200 ccm des Filtrats in der Platinschale und fällt das in Lösung befindliche Baryum (und Calcium) durch in geringem Ueberschuss zugefügtes Ammoniumcarbonat als Carbonat aus. Sobald der Niederschlag sich zusammengeballt hat, bringt man das Ganze in einen 250 ccm-Kolben, füllt zur Marke auf und filtrirt wie vorhin 200 ccm der Lösung ab. Diese werden auf Zusatz von ein bis zwei Tropfen Ammoniumoxalat in der Platinschale zur Trockne verdampft, wobei sich Spuren von noch gelöst gebliebenem Calcium oder Baryum als Oxalate abscheiden. Nachdem man dieselben durch gelindes Glühen

in Carbonate umgewandelt und die Ammoniumsalze verjagt hat, zieht man den Rückstand mit wenig heissem Wasser aus und filtrirt die nun reine Lösung der Alkalien durch ein kleines Filter in ein tarirtes Platinschälchen oder einen Platintiegel. Um etwa vorhandenes Alkalicarbonat in Chlorid zu verwandeln, wird die Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert und darauf zur Trockne verdampft. Schliesslich werden die Chloralkalien, nach vorhergegangenem scharfem Trocknen zur Vermeidung eines Verlustes durch Verknisterung, bis zur schwachen Rothgluth erhitzt und gewogen. Bei der Berechnung ist die zweimalige Reduction des Volumens von 250 auf 200 ccm, also im Verhältniss von 5 : 4, zu berücksichtigen, daher das Resultat mit $\frac{25}{16}$ zu multipliciren.

In den meisten Fällen genügt die Bestimmung der Summe der Chloralkalien. Will man jedoch Kalium neben Natrium bestimmen, so scheidet man das Kalium als Platindoppelsalz nach Bd. I, S. 841 ab und berechnet das Natrium aus der Differenz.

Ausser der vorstehend beschriebenen Methode, bei welcher die Alkalien von den anderen Bestandtheilen des Wassers getrennt werden, sind noch indirecte Methoden in Gebrauch.

Bei der indirecten Bestimmung der Alkalien als Sulfate führt man den Abdampfrückstand durch vorsichtiges Ansäuern mit Schwefelsäure, Verdampfen und vorsichtiges Erhitzen bis zum schwachen Glühen in Sulfate über, wobei man zuletzt auf Zusatz von etwas Ammoniumcarbonat glüht, um alle freie Schwefelsäure zu entfernen. Rechnet man nun die aus den Einzelbestimmungen bekannten Mengen von Calcium und Magnesium auf Sulfate, eventuell vorhandenes Eisen auf Ferrisulfat um und addirt zur Summe dieser Sulfate die Kieselsäure, so erhält man durch Abziehen der Gesammtsumme vom Gewichte des in Sulfat umgewandelten Rückstandes die Menge der Alkalisulfate, welche in diesem Falle als Natriumsulfat aufgeführt wird.

Wenn man von der meist richtigen Annahme ausgeht, dass das gesammte Natrium des Wassers an Chlor und letzteres nur in Verbindung mit Natrium vorhanden ist, so gelangt man schnell zu einer annähernden Bestimmung des Natriums, wenn man das gefundene Chlor auf Chlornatrium berechnet.

Bestimmung des Ammoniaks.

Von den Methoden zur quantitativen Bestimmung des Ammoniaks in Wasser soll hier nur die colorimetrische besprochen werden, weil sie, als leicht ausführbar und genaue Resultate liefernd, am meisten im Gebrauch ist. Die Methode beruht auf dem Vergleich der durch Nessler's Reagens im Wasser und in einer Vergleichsprobe mit bekanntem Ammoniakgehalt hervorgebrachten Färbung. Von allen bisher

untersuchten Substanzen giebt nur Ammoniak mit Nessler's Reagens die bekannte gelbe bis rothe Färbung bezw. Fällung. Die monosubstituirten Ammoniake der Fettreihe geben zwar auch eine Fällung, dieselbe ist aber viel heller gefärbt. Uebrigens würde ein Gehalt des Wassers an diesen Substanzen auf dieselbe Verunreinigung mit faulenden Stoffen schliessen lassen, wie ein Ammoniumgehalt. Die Bestimmung kann auf zweierlei Weise geschehen, indem man entweder das Wasser direct mit Nessler's Reagens versetzt, oder indem man das Ammoniak zunächst durch Destillation aus dem Wasser austreibt und den colorimetrischen Vergleich mit dem Destillat anstellt.

Alle colorimetrischen Methoden setzen als Hauptbedingungen voraus, dass 1. die dabei benutzten Reagentien Farbenerscheinungen hervorrufen, welche sich durch die Stärke der Färbung, nicht aber durch verschiedene Nuancen der Färbung unterscheiden; 2. dass nur eine Färbung, nicht aber eine Trübung oder gar ein Niederschlag entsteht. Beide Bedingungen werden bei der Nessler'schen Reaction nur dann erfüllt, wenn der Ammoniumgehalt der Lösung ein sehr geringer ist. In diesem Falle erscheint die Flüssigkeit mehr oder weniger gelb gefärbt, während bei zunehmendem Ammoniumgehalte die Farbe in die rothgelbe bis rothe und die Färbung selbst schliesslich in eine Trübung bezw. einen Niederschlag übergeht. Bei der Anwendung der Nessler'schen Reaction auf die Ammoniakbestimmung in den natürlichen Wassern entsteht ausserdem durch die Einwirkung des stark alkalischen Reagens auf die nie fehlenden Calcium- und Magnesiumsalze eine Fällung, welche nicht allein als solche den Farbenvergleich erschweren würde, sondern welche auch die Abscheidung des als Färbung vorhandenen Jodmercurammoniums in Form eines Niederschlages zur Folge hat.

Die Farbenunterschiede sind am leichtesten zu erkennen, wenn der Ammoniumgehalt zwischen 0,005 mg und 0,1 mg NH_3 in 100 ccm Flüssigkeit beträgt. Stärkere Lösungen müssen daher entsprechend verdünnt werden und es gelingt alsdann, Gehaltsunterschiede von 0,005 mg in 100 ccm ziemlich genau abzuschätzen.

Zur Vermeidung eines Niederschlages in kalk- oder magnesiahaltigem Wasser kann man entweder die Erden ausfällen, oder man unterwirft das Wasser der Destillation und führt die colorimetrische Probe im Destillat aus.

1. Colorimetrische Ammoniakbestimmung nach Ausfällung der Erdalkalien [1]).

Frankland und Armstrong haben die von E. T. Chapman [2]) angegebene Methode durch das Ausfällen der Erdalkalien modificirt und

[1]) Methode von Frankland und Armstrong, Journ. of the Chem. Soc., London [2] 6, 77 (1868). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 7, 478 (1868).

derselben dadurch zu allgemeiner Anwendbarkeit verholfen. Weitere Verbesserungen rühren von H. Trommsdorff[1]) her.

Die Herstellung des Nessler'schen Reagens geschieht nach der bisher befolgten Vorschrift[2]) in folgender Weise: 50 g Kaliumjodid werden in etwa 50 ccm heissem, destillirtem Wasser gelöst und mit einer concentrirten, heissen Quecksilberchloridlösung versetzt, bis der dadurch gebildete rothe Niederschlag aufhört, sich wieder zu lösen; 20 bis 25 g Quecksilberchlorid sind hierzu erforderlich. Man filtrirt, vermischt mit einer Auflösung von 150 g Kaliumhydroxyd in 300 ccm Wasser, verdünnt auf 1 Liter, fügt noch eine kleine Menge (etwa 5 ccm) der Quecksilberchloridlösung hinzu, lässt den Niederschlag sich absetzen und decantirt. Die Lösung muss in wohl verschlossenen Flaschen aufbewahrt werden. Wenn sich nach längerem Stehen noch ein Bodensatz bildet, so hindert das die Anwendung des Nessler'schen Reagens nicht; man nimmt die zum Versuche nöthige Menge der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit mit einer Pipette heraus.

Tiemann-Gärtner empfehlen diese ursprünglich von Hadow angegebene Zusammensetzung des Reagens aus folgendem Grunde. J. Nessler[3]) hatte festgestellt, dass zwei Flüssigkeiten von gleichem Ammoniakgehalt verschieden starke Reactionen geben, je nachdem der Gehalt derselben an freiem Alkali verschieden ist. Bei der Frankland-Armstrong'schen Methode wird nun zu dem zu prüfenden Wasser freies Alkali gesetzt, dagegen nicht zu der Vergleichsflüssigkeit. Diese verschiedene Alkalität ist aber ohne Einfluss auf das Resultat, wenn man das nach obiger Vorschrift bereitete, stark alkalische Reagens benutzt. Eine andere Vorschrift siehe weiter unten.

Die Normallösung wird erhalten, indem man zunächst 3,137 g Chlorammonium, fein pulverisirt und bei 100° getrocknet, zu 1 Liter löst; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg NH_3. 50 ccm derselben werden zu 1 Liter verdünnt, so dass 1 ccm dieser für den Vergleich zu benutzenden Lösung 0,05 mg NH_3 enthält.

Zur Ausführung des Versuches bringt man 300 ccm des zu prüfenden Wassers in einen Stöpselcylinder, fügt 2 ccm Natriumcarbonatlösung und 1 ccm Natronlauge[4]) hinzu, schüttelt um und lässt den etwa gebildeten Niederschlag sich absetzen, bis derselbe nach mehr-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 356 (1869). — [2]) Tiemann-Gärtner's Handb. d. Unters. etc. d. Wässer, 4. Aufl., 1895. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 7, 415 (1868). — [4]) 2,5 Thle. reine krystallisirte Soda werden in 5 Thln. Wasser gelöst. Die Lösung darf mit etwa dem 20 fachen Volumen ammoniakfreien Wassers verdünnt, mit Nessler's Reagens nicht die geringste Färbung geben. Eventuell destillirt man ungefähr den fünften Theil des Lösungswassers ab und verdünnt mit ammoniakfreiem Wasser auf das ursprüngliche Volumen. Die Natronlauge wird durch Auflösen von 1 Thl. Natriumhydroxyd (aus Natrium dargestellt) in 2 Thln. Wasser erhalten.

ständigem Stehen krystallinisch geworden ist. Die klare Lösung wird für den Versuch entweder abgehebert oder, wenn nöthig, abfiltrirt. In letzterem Falle muss das Filtrirpapier, welches aus der Luft Ammoniak angezogen haben kann, vorher gewaschen und wieder getrocknet werden, oder einfacher, man verwirft die ersten Antheile des Filtrats.

Zur Anstellung des Farbenvergleichs dienen entweder eine Anzahl Cylinder aus farblosem Glase, in denen Flüssigkeitssäulen von 100 ccm genau dieselben Höhen haben, oder man benutzt ein Colorimeter (siehe weiter unten). Durch einen Vorversuch stellt man fest, ob das Nessler'sche Reagens einen für den Vergleich geeigneten Farbenton hervorbringt (vergl. S. 114). Zu diesem Zweck versetzt man 100 ccm des geklärten Wassers mit 1 ccm Reagens; lässt eine starke Reaction auf einen zu hohen Ammoniakgehalt schliessen, so verdünnt man einen aliquoten Theil des geklärten Wassers mit ammoniakfreiem [1]), destillirtem Wasser auf 100 ccm, um eine hellgelbe bis mittelgelbe Färbung zu erhalten.

Hat man auf die eine oder andere Weise einen passenden Farbenton erzielt, so bringt man in eine beliebige Anzahl der anderen Glascylinder abgemessene Volumen (0,2 bis 2 ccm) der Salmiaklösung (S. 115), von welcher 1 ccm 0,05 mg NH_3 enthält, füllt zu je 100 ccm mit destillirtem Wasser auf, versetzt mit je 1 ccm Nessler'schem Reagens und vergleicht die Färbungen einige Minuten nach erfolgter Reaction, indem man von oben herab durch die Flüssigkeitssäulen auf eine weisse Unterlage sieht. Von Wichtigkeit dabei ist, dass die Flüssigkeiten dieselbe Temperatur besitzen.

Enthält von den zwei in der Färbung übereinstimmenden Cylindern der eine a ccm Salmiaklösung, also 0,05 a mg NH_3, der andere n ccm des geklärten Wassers, so sind in letzterem Volumen also ebenfalls 0,05 a mg NH_3 enthalten, woraus sich der Gehalt, in Gramm auf 1 Liter bezw. 100 000 ccm bezogen, ohne weiteres ergiebt. Die zu den 300 ccm Wasser hinzugefügten 3 ccm Alkalilösung kann man bei der Berechnung vernachlässigen.

---

[1]) Destillirtes Wasser, welches durch Nessler's Reagens gefärbt wird, befreit man vom Ammoniak dadurch, dass man es zum Sieden erhitzt und einen Dampfstrom einige Zeit hindurchleitet; das Erkalten muss in ammoniakfreier Luft erfolgen. J. Barnes [Journ. Soc. of chem. Ind. **15**, 254 (1896)] stellt ammoniakfreies Wasser dadurch her, dass er über 1 bis 2 Liter destillirtes Wasser etwas Bromdampf fliessen lässt, schüttelt, darauf mit einigen Tropfen concentrirter Natronlauge versetzt und wieder schüttelt. Hierdurch bildet sich Natriumhypobromit, welches das Ammoniak unter Freiwerden von Stickstoff zersetzt. Zur Zerstörung des überschüssigen Hypobromits giebt man etwas Jodkaliumlösung zu, wodurch das Hypobromit zu Natriumbromid reducirt wird, während das Jodkalium in Kaliumjodat übergeführt wird. Die auf diese Weise erhaltene ammoniakfreie Flüssigkeit kann direct zur colorimetrischen Vergleichsflüssigkeit benutzt werden.

Einfacher gestaltet sich der Versuch unter Benutzung des S. 106 beschriebenen Colorimeters von J. König. Die an Stelle der jedesmal herzurichtenden Cylinder mit Normallösung dienende Farbenscala aus Papierstreifen giebt die Färbungen wieder, welche nach den Angaben der nachstehenden Tabelle erhalten wurden:

Farbenton Nr.	ccm NH_4Cl-Lösung (S. 115) zu 100 ccm verdünnt	mg NH_3 in 100 ccm	Zusatz von Nessler's Reagens in ccm
1	1	0,05	1,0
2	2	0,10	
3	5	0,25	
4	10	0,50	1,5
5	15	0,75	2,0
6	20	1,00	

Der Zusatz von Nessler's Reagens ist, wie die letzte Colonne zeigt, nicht bei allen Ammoniakgehalten der Scala derselbe; man setzt bei den stärkeren Farbentönen mehr als 1 ccm hinzu, weil hierdurch die Intensität der Farben etwas erhöht wird. Ausserdem fügt König jeder Normallösung vor dem Zusatze des Nessler'schen Reagens 1 ccm Natronlauge (1 : 2) hinzu. Der Grund hierfür ist in der S. 115 angeführten Beobachtung von Nessler zu suchen. Diese Bedingungen müssen eingehalten werden, wenn man, wie S. 108 empfohlen wurde, die Farben der Papierscala durch den Versuch controliren will.

Bei Ausführung des Versuches wird übrigens zur Präparation des Wassers genau so verfahren, wie S. 115 beschrieben wurde. Entsteht auf Zusatz von 1 ccm Reagens gleich eine starke Färbung, so setzt man aus dem vorhin angeführten Grunde noch 1 ccm desselben hinzu. Wie aus der vorstehenden Tabelle ersichtlich ist, hat König die Grenzen, innerhalb deren die Schätzung des Ammoniakgehaltes zuverlässig ist, nach oben hin bedeutend erweitert, indem seine Scala die Gehalte von 0,05 mg bis 1,00 mg NH_3 in 100 ccm umfasst, entgegen dem S. 114 Gesagten. Bei letzterem Gehalte geht die Färbung schon ins Röthliche über. Das Farbenunterscheidungsvermögen des Einzelnen ist natürlich maassgebend für die Wahl des Intervalls, innerhalb dessen man die Schätzung vornehmen will. Die Controle durch Verdünnung der in den stärkeren Farbentönen abgeschätzten Lösung ist hierbei von Werth (vergl. S. 108).

Ist eine mehr als vierfache Verdünnung nöthig, um einen innerhalb der König'schen Scala liegenden Farbenton zu erzielen, so kann das Ammoniak durch Destillation von $^1/_2$ oder 1 Liter Wasser mit gebrannter Magnesia titrimetrisch bestimmt werden (vergl. Bd. I, S. 869).

Der Vergleich kann auch mit Hülfe der Hehner'schen Cylinder (S. 109) oder eines anderen Colorimeters ausgeführt werden.

Eine fernere Vereinfachung der directen colorimetrischen Ammoniakbestimmung wurde von L. W. Winkler[1]) eingeführt. Während bei der vorhin beschriebenen Methode von Frankland und Armstrong der störende Einfluss des Kalkes und der Magnesia durch vorherige Ausfällung dieser Basen unschädlich gemacht wird, erreicht Winkler durch Zusatz einer Lösung von Seignettesalz (oder eines anderen Tartrats) zu dem zu prüfenden Wasser, dass Kalk und Magnesia von dem Nessler'schen Reagens überhaupt nicht ausgefällt werden. Es muss aber gleich bemerkt werden, dass sehr harte Wasser, in welchen Seignettesalz eine Fällung erzeugt, vorher mit ammoniakfreiem, destillirtem Wasser verdünnt werden müssen. Da nun hierdurch unter Umständen der Ammoniakgehalt unter den S. 114 angegebenen zulässigen Minimalgehalt herabgedrückt werden kann, so wendet man in solchem Falle besser das gewöhnliche Verfahren durch Ausfällung an.

Die Winkler'sche Modification hat aber noch einen anderen Vorzug. Bei dem Frankland-Armstrong'schen Verfahren kann man nicht, um etwa Zeit zu ersparen, eine der Vergleichslösungen, nachdem man das Nessler'sche Reagens schon hinzugefügt hat, durch erneuten Zusatz der Chlorammoniumlösung verstärken, es würde hierdurch eine Trübung erzeugt werden. Die Salmiaklösung muss vielmehr stets vor dem Reagens zu dem destillirten Wasser gesetzt werden. Hieraus ergiebt sich die Nothwendigkeit, für jeden Farbenton eine besondere Lösung anzuwenden. Setzt man der Flüssigkeit aber Seignettesalz hinzu, so kann man auch nach dem Zugeben des von Winkler weiter unten angegebenen Nessler'schen Reagens Chlorammonium hinzufügen, ohne dass ein Niederschlag entsteht. Die Operation kann demnach zu einer titrimetrischen gestaltet werden, indem man folgendermaassen verfährt.

Man bringt in einen Stöpselcylinder 100 ccm des zu prüfenden Wassers, in einen anderen von gleichen Dimensionen 100 ccm ammoniakfreies destillirtes Wasser, fügt zu jeder Probe 2 bis 3 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Seignettesalzlösung und 2 bis 3 ccm Nessler'sches Reagens (s. unten). Darauf giebt man aus einer Bürette zu dem destillirten Wasser eine Chlorammoniumlösung von bekanntem Gehalt tropfenweise unter Umschütteln hinzu, bis die Färbung mit derjenigen des zu prüfenden Wassers übereinstimmt. Man benutzt hierzu eine 6 bis 8 mm weite Bürette, welche nur 10 ccm fasst und in $^1/_{10}$ ccm eingetheilt ist. Die Titerflüssigkeit enthält 0,314 g Chlorammonium im Liter und demnach 0,1 mg NH_3 in 1 ccm (vergl. S. 115). Da 100 ccm Wasser angewandt werden, so zeigt jeder verbrauchte Cubikcentimeter Chlorammonium 1 mg NH_3 in 1000 ccm Wasser an.

[1]) Chem.-Ztg. 23, 454, 541 (1899).

Das von Winkler bei dieser Methode benutzte Nessler'sche Reagens wird nicht mit Quecksilberchlorid, sondern mit dem Jodid dargestellt, weil das im gewöhnlichen Reagens enthaltene Chlorkalium nicht allein die Empfindlichkeit der Reaction vermindert, sondern auch, selbst bei Gegenwart grösserer Mengen von Seignettesalz, Anlass zur Bildung eines gelben Niederschlages anstatt der Färbung giebt. Zur Bereitung der Lösung verreibt man 10 g Mercurijodid im Porcellanmörser mit wenig Wasser, spült das Salz in eine Flasche und fügt 5 g Kaliumjodid hinzu. Darauf löst man 20 g Natriumhydroxyd in so viel Wasser, dass die ganze angewandte Wassermenge 100 ccm beträgt, lässt die Lauge erkalten, vermischt sie mit dem Uebrigen und bewahrt die durch Absetzen geklärte Lösung im Dunkeln auf.

2. Colorimetrische Ammoniakbestimmung nach dem Abdestilliren des Ammoniaks [1]).

In dieser Form ist die colorimetrische Methode mit Nessler's Reagens zuerst ausgeführt worden, und dieselbe hat den Vorzug, sehr kleine Mengen von Ammoniak durch die Destillation in eine concentrirtere Form überzuführen, weil das ganze Ammoniak sich in den ersten Theilen des Destillates wiederfindet. Um einen Anhaltspunkt über die der Destillation zu unterwerfende Wassermenge zu haben, macht man einen Vorversuch, indem man 100 ccm des Wassers in einer 18 bis 20 cm hohen Schicht mit 1 ccm Nessler'scher Lösung versetzt und die Stärke der Reaction beobachtet. Tritt erst nach etwa fünf Minuten schwache Gelbfärbung ein oder entsteht nur eine schwach gefärbte Fällung oder Trübung, so sind 500 ccm Wasser zu verwenden. Deutet die Stärke der Reaction auf einen grösseren Ammoniakgehalt, so misst man 200 bis 50 ccm Wasser ab und bringt das Volumen durch ammoniakfreies, destillirtes Wasser auf 400 bis 500 ccm.

Als Destillationsapparat benutzt man die Bd. I, S. 869 abgebildete Retorte und den Kühler. Die Retorte ist nur so gross zu wählen, dass das Wasser, dem man 3 ccm Sodalösung zufügt, dieselbe wenigstens zu zwei Dritteln anfüllt, und um sicher zu sein, dass dem Apparate kein Ammoniak anhaftet, destillirt man zunächst eine kleine Menge von völlig ammoniakfreiem Wasser über und prüft das Destillat.

Die Destillation muss so schnell wie möglich vor sich gehen, weshalb man die Retorte nach vorsichtigem Anwärmen direct mit der Flamme eines geeigneten Brenners erhitzt. Um erkennen zu können, ob alles Ammoniak überdestillirt ist, fängt man das Destillat in drei getrennten Theilen auf, von denen der letzte keine Ammoniakreaction mehr geben darf. Man benutzt hierzu drei Cylinder von gleichen Dimensionen, so dass die bei 100 ccm angebrachten Marken sich in

---

[1]) Methode von W. A. Miller, Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 459 (1865).

derselben Höhe (16 bis 18 cm) befinden. Die bis zur Marke mit dem Destillat gefüllten Cylinder werden, mit Glasplatten bedeckt, beiseite gestellt und die Destillation wird unterbrochen, wenn der dritte Antheil des Destillates auf Zusatz von 1 ccm Nessler's Reagens keine oder nur eine unbedeutende Reaction auf Ammoniak giebt. In der Regel ist dieses der Fall. Concentrirt man die Flüssigkeit nicht weiter als bis auf etwa zwei Fünftel des ursprünglichen Volumens, so ist nicht zu befürchten, dass sich Ammoniak aus etwa vorhandenen stickstoffhaltigen organischen Substanzen bildet.

Man versetzt alsdann jeden der beiden ersten Cylinder mit 1 ccm des Reagens und stellt die colorimetrische Probe in der auf S. 115 ff. beschriebenen Weise an, natürlich ohne Zusatz von Alkalien. Jedoch ist darauf zu achten, dass die Flüssigkeit, die zum Vergleich dient, genau die Temperatur hat, wie die Flüssigkeit, in welcher das Ammoniak bestimmt werden soll, da sonst nach den Beobachtungen von J. Nessler [1]) sehr verschiedene Färbungen schon bei einem Temperaturunterschiede von einigen Graden eintreten können. Sollte die in den ersten 100 ccm Destillat auftretende Reaction für den colorimetrischen Vergleich zu stark ausfallen, so verdünnt man einen aliquoten Theil der gefärbten Flüssigkeit mit ammoniakfreiem Wasser auf 100 ccm und berücksichtigt bei der Berechnung den Verdünnungscoëfficienten (S. 108). Die gefundenen Ammoniakmengen werden summirt und auf das angewandte Wasservolumen bezogen.

Das Abdestilliren des Ammoniaks ist auch in dem Falle erforderlich, wo ein Wasser gleichzeitig Schwefelwasserstoff enthält, welcher vor der Destillation durch Versetzen des Wassers mit Bleiacetatlösung abzuscheiden ist.

Bestimmung des Chlors.

Das Chlor, welches im Wasser meist an Natrium gebunden vorkommt, kann sowohl gewichtsanalytisch wie titrimetrisch bestimmt werden. Wenn es sich nur um eine einzelne Bestimmung handelt, so wird man die gewichtsanalytische Methode wählen, sowie auch in den Fällen, wo ein Wasser grössere Mengen von organischer Substanz enthält.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Chlors als Chlorsilber. Man verdampft, je nachdem die qualitative Probe einen grösseren oder geringeren Chlorgehalt vermuthen lässt, ein entsprechendes Volumen Wasser, in der Regel 500 bis 1000 ccm, bis auf etwa 100 ccm, säuert mit Salpetersäure an, wobei man einen Verlust durch Verspritzen infolge von entweichendem Kohlendioxyd zu vermeiden hat, und filtrirt die Lösung. Zu dem Filtrat fügt man eine Lösung

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 7, 415 (1868).

von Silbernitrat in geringem Ueberschuss und behandelt den Niederschlag von Chlorsilber nach dem Bd. I, S. 2 angegebenen Verfahren.

Maassanalytische Bestimmung des Chlors nach Fr. Mohr. Diese Methode beruht auf der Ausfällung des Chlors durch eine Silberlösung von bekanntem Gehalt. Zur Erkennung der vollständigen Ausfällung versetzt man die Chloridlösung vor der Titration mit etwas Kaliumchromat, wodurch der geringste Ueberschuss an Silber durch die röthliche Färbung des Silberchromats angezeigt wird. Da das Silberchromat in Säuren löslich ist, so müssen das Wasser sowohl als auch die Silber- und Chromatlösung neutral sein.

Die Silberlösung wird dargestellt, indem man 16,869 g chemisch reines, geschmolzenes Silbernitrat in destillirtem Wasser löst und zu 1 Liter auffüllt. 1 ccm dieser zehntel-normalen Lösung entspricht 0,003518 g Chlor (H = 1). Man kann auch eine Lösung benutzen, welche 4,795 g Silbernitrat im Liter enthält, von welcher 1 ccm genau 0,001 g Chlor fällt.

Als Indicator dient eine Lösung von chlorfreiem Kaliummonochromat (1 : 10).

Man versetzt 50 oder 100 ccm Wasser mit zwei bis drei Tropfen der Chromatlösung und lässt die Silberlösung zutropfen. So lange noch die grösste Menge des Chlors in Lösung ist, erzeugt jeder einfallende Tropfen eine weisse Fällung von Chlorsilber, später bildet sich an der Einfallstelle auch braunrothes Silberchromat, welches sich aber beim Umrühren mit dem Glasstabe noch in weisses Chlorsilber umwandelt. Schliesslich schlägt die gelbe Färbung der Lösung dauernd in die röthliche um, wodurch das Ende der Reaction gekennzeichnet ist. Je nach der Stärke der Silberlösung ergiebt sich der Chlorgehalt des angewandten Wasservolumens in Gramm entweder durch Multiplication der verbrauchten Cubikcentimeter mit 0,003518 oder mit 0,001.

Was die Genauigkeit anlangt, welche durch diese Methode erreicht werden kann, so ist zu beachten, dass der zur Erzeugung der Endreaction erforderliche Ueberschuss an Silberlösung das Resultat mehr beeinflussen muss, wenn der Chlorgehalt, also auch der Gesammtsilberverbrauch gering ist, als in dem Falle, wo grössere Chlormengen titrirt werden. Befriedigende Resultate werden nur erhalten, wenn der Chlorgehalt pro Liter mindestens 0,025 g beträgt [1]). Ein Wasser mit geringerem Chlorgehalte muss daher zunächst durch Verdampfen concentrirt werden. Um diese Operation zu umgehen, hat L. W. Winkler [2]) auf experimentellem Wege Correctionswerthe aufgestellt, mit deren Hülfe man auch durch directe Titration chlorarmer Wasser genaue Resultate erzielen kann.

Der Mehrverbrauch von Silberlösung, welcher das Resultat zu

---

[1]) Tiemann-Gärtner's Handbuch d. Unters. u. Beurth. d. Wässer, 4. Aufl., S. 152 (1895). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 596 (1901).

hoch ausfallen lässt, hängt von verschiedenen Factoren ab. Derselbe ist, wie schon erwähnt, relativ um so grösser, je geringer der Chlorgehalt ist. Da ferner das Silberchromat im Wasser nicht ganz unlöslich ist, so setzt man gewöhnlich mehr Kaliumchromat hinzu, als zur Erzeugung der Endreaction nöthig ist, weil dieses Salz die Löslichkeit des Silberchromats vermindert. Dies hat aber den Nachtheil, dass in der stärker gelb gefärbten Lösung die röthliche Färbung des Silberchromats schwieriger zu erkennen ist. Ebenso ist die durch das suspendirte Silberchlorid bedingte Trübung der Erkennung der Endreaction hinderlich.

Die durch die Gelbfärbung und Trübung bedingten Schwierigkeiten beseitigt Winkler dadurch, dass er zwei gleich grosse Volumen des zu untersuchenden Wassers abmisst, beiden durch einen gleichen Zusatz von Kaliumchromat die gleiche Gelbfärbung ertheilt und in der einen Probe durch annähernde Ausfällung des Chlors mittelst Silberlösung die Trübung erzeugt, welche die andere Probe bei der Titrirung gegen Ende aufweist, so dass gegen Ende der Titrirung zwei Flüssigkeiten neben einander stehen, welche die gleiche Färbung und die gleiche Trübung besitzen; man erkennt alsdann in der Probe, in welcher man die Titration vornimmt, leicht das Auftreten der röthlichen Färbung des Silberchromats.

Auf diese Weise wurden für eine Anzahl Lösungen, deren Chlorgehalt bekannt und verschieden war, die Volumen Silberlösung ermittelt, welche zur Erzeugung der Endreaction erforderlich waren. Indem er von diesen Volumen, welche natürlich grösser sind, als dem Chlorgehalte entspricht, die aus dem bekannten Chlorgehalte berechneten Volumen Silberlösung abzog, erhielt Winkler den gewünschten Correctionswerth für das bei jedem Versuche verbrauchte Volumen Silberlösung. Durch Interpolation ergiebt sich aus den gefundenen Werthen die nachstehende Tabelle, aus welcher ersichtlich ist, wie viel Silbernitratlösung als Correction von dem verbrauchten Volumen Silbernitrat abzuziehen ist, wenn 100 ccm des zu untersuchenden Wassers, auf Zusatz von 1 ccm 1 procentiger Kaliumchromatlösung, mit einer Silbernitratlösung titrirt werden, von welcher 1 ccm 0,001 g Chlor entspricht.

Verbrauchte Silberlösung ccm	Correction ccm	Verbrauchte Silberlösung ccm	Correction ccm	Verbrauchte Silberlösung ccm	Correction ccm
0,2	— 0,20	0,8	— 0,39	5,0	— 0,50
0,3	— 0,25	0,9	— 0,40	6,0	— 0,52
0,4	— 0,30	1,0	— 0,41	7,0	— 0,54
0,5	— 0,33	2,0	— 0,44	8,0	— 0,56
0,6	— 0,36	3,0	— 0,46	9,0	— 0,58
0,7	— 0,38	4,0	— 0,48	10,0	— 0,60

Die erste Zahl 0,2 der Tabelle bedeutet das Volumen Silberlösung, welches unter den genannten Versuchsbedingungen nöthig ist, um in destillirtem Wasser die Silberchromatreaction hervorzubringen.

Auf grund des Angeführten wird demnach der Chlorgehalt der natürlichen Wasser, ohne vorherige Verdampfung, auf folgende Weise bestimmt.

Als Lösungen benutzt man eine Silberlösung, von der 1 ccm 0,001 g Chlor entspricht (4,795 g $AgNO_3$ in 1000 ccm) und eine 1 procentige Lösung von Kaliumchromat. Als Gefässe dienen am besten zwei Flaschen aus geschliffenem Glase, eventuell auch gewöhnliche farblose Medicinflaschen. Nachdem man in jede Flasche 1 ccm der Chromatlösung gebracht hat, füllt man in die Flasche I, in welcher die Titration vorgenommen wird, 100 ccm des zu untersuchenden Wassers. Man misst wieder 100 ccm Wasser ab, von welchem man aber nur den grössten Theil in die Flasche II bringt, so dass etwa 10 ccm Wasser im Messkolben zurückbleiben. In die Flasche II lässt man nun so lange Silberlösung einfliessen, bis die röthliche Färbung des Silberchromats auftritt und nimmt letztere durch Hinzufügen des Wasserrestes (etwa 10 ccm) wieder weg, so dass nach 1 bis 2 Minuten die gelbe Färbung wieder hergestellt ist. Man hat also in der Flasche II eine Flüssigkeit, welche dieselbe Gelbfärbung wie die in der Flasche I enthaltene besitzt und welche sehr annähernd dieselbe Trübung aufweist, welche in Flasche I gegen Ende der Titration eintritt.

Die eigentliche Titration wird nun in Flasche I ausgeführt, indem man unter Hinundherschwenken so lange Silberlösung hinzutröpfelt, bis der Inhalt dieser Flasche, mit dem Inhalte der Flasche II verglichen, einen gerade nur wahrnehmbaren, bräunlichrothen Farbenton angenommen hat, und dieser Ton auch während 5 bis 10 Minuten nicht verschwindet. Um eine Färbung des Chlorsilbers durch die Einwirkung des Lichtes zu verhüten, stellt man die Flaschen unter einen Kasten aus Pappe, den man nur bei der Beobachtung entfernt.

Von dem verbrauchten Volumen Silberlösung zieht man die in der Tabelle daneben stehende Correction ab, multiplicirt den Rest mit 10 und erhält so die in 1000 ccm Wasser enthaltene Chlormenge in Milligrammen. Zur Abmessung der Silbernitratlösung benutzt man eine Bürette von etwa 6 mm Weite.

Wurden z. B. 0,71 ccm Silberlösung verbraucht, so ergiebt sich aus der Tabelle, dass das dem wirklichen Chlorgehalte entsprechende Volumen 0,71 — 0,38 = 0,33 ccm beträgt. Da 100 ccm Wasser angewandt wurden und 1 ccm Silberlösung 1 mg Cl entspricht, so enthält das Wasser 3,3 mg Chlor pro Liter.

Wasser, welches viel organische Substanz enthält, kann nicht direct mit Silberlösung titrirt werden, weil letztere durch organische Substanzen theilweise zersetzt wird. Zieht man in diesem Falle nicht die gewichtsanalytische Methode vor, so muss das Wasser verdampft

und der Rückstand zur Zerstörung der organischen Substanzen schwach geglüht werden. Der wässerige Auszug des Glührückstandes wird, wenn derselbe alkalisch reagirt, mit Salpetersäure vorsichtig neutralisirt und kann alsdann nach Mohr titrirt werden.

Maassanalytische Bestimmung des Chlors nach J. Volhard. Die Bd. I, S. 9 beschriebene Silbertitrirung mittelst Rhodanammonium unter Anwendung eines Ferrisalzes als Indicator ist von Volhard auch auf die Bestimmung des Chlors ausgedehnt worden. Fällt man eine Chloridlösung mit einer gemessenen Menge einer titrirten Silberlösung im Ueberschuss, so lässt sich das überschüssig zugesetzte Silber mit einer auf die Silberlösung eingestellten Rhodanlösung zurücktitriren, wodurch man die an das Chlor gebundene Menge Silber und somit die Menge des Chlors selber erfährt. Die zum Gelingen der Silbertitrirung nöthigen Bedingungen (Abwesenheit von salpetriger Säure, Titriren in kalter Lösung) sind Bd. I erörtert worden und sind auch hier bei der Rücktitrirung des Silberüberschusses leicht einzuhalten. Die Verhältnisse sind hier nur insofern andere, als die Silbertitration in einer Flüssigkeit vorgenommen wird, in welcher sich ein Niederschlag von Chlorsilber befindet. Das Chlorsilber wirkt auch in der That auf das die Endreaction der Silbertitration bildende Ferrirhodanid ein, indem geringe Mengen der beiden Substanzen sich zu Rhodansilber und Ferrichlorid umsetzen. Diese Umwandlung geht indess bei Gegenwart von Salpetersäure nur sehr langsam von statten, so dass der hierdurch bedingte Mehrverbrauch von Rhodanlösung, welcher die Chlormenge zu gering erscheinen lässt, bei raschem Arbeiten vermieden werden kann. Das Chlorsilber braucht daher nicht abfiltrirt zu werden.

Man verfährt in folgender Weise. 50 bis 100 ccm Wasser werden mit soviel zehntel-normaler Silberlösung versetzt, dass ein Ueberschuss von 1 oder 2 ccm der letzteren vorhanden ist. Nachdem das Chlorsilber durch starkes Bewegen der Flüssigkeit sich flockig abgesetzt hat, fügt man auf je 50 ccm Wasser fünf Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von chlorfreiem Eisenammonium- oder Eisenkaliumalaun und danach so viel concentrirte, von salpetriger Säure freie Salpetersäure hinzu, dass die Farbe des Ferrisalzes wieder verschwindet. Alsdann lässt man die auf die Silberlösung genau eingestellte zehntel-normale Rhodanammoniumlösung unter starkem Umschwenken möglichst schnell hinzutropfen, bis der lichtbräunliche Farbenton auftritt, der auch bei längerem Stehen nicht mehr verschwindet. Man zieht das verbrauchte Volumen Rhodanlösung von dem zugesetzten Volumen Silberlösung ab und erhält durch Multiplication des Restes mit 0,003518 die Menge Chlor in Gramm ausgedrückt, welche in dem angewandten Volumen Wasser enthalten waren.

Der zur Endreaction nöthige Ueberschuss an Rhodanammonium verursacht bei dieser Methode, welche eine Restmethode ist, einen

Fehler im entgegengesetzten Sinne, wie bei der directen Methode (S. 121), das Resultat muss also hier zu niedrig erhalten werden. Im übrigen gilt das, was S. 121 ausgeführt wurde, auch in diesem Falle: der Fehler wird um so grösser, je geringer die Menge des zu titrirenden Chlors in einem und demselben Volumen ist. Es kommt überdies noch die S. 124 erwähnte Möglichkeit eines Fehlers durch Einwirkung des Chlorsilbers auf das Eisenrhodanid hinzu, so dass die Methode zwei Fehlerquellen besitzt, deren Einfluss das Resultat zu niedrig erscheinen lässt. Beide lassen sich durch Eindampfen von chlorarmem Wasser auf ein geringes Volumen (vergl. S. 121), sowie durch schnelles Titriren vermeiden.

Tiemann-Gärtner haben experimentell festgestellt, dass die Volhard'sche Methode bei der Titration des nicht eingedampften Wassers schon erheblich zu niedrige Werthe liefert, wenn weniger als 10 Thle. Chlor in 100 000 Thln. Wasser enthalten sind.

Bestimmung der Schwefelsäure.

Der Schwefelsäuregehalt des Wassers wird fast nur gewichtsanalytisch durch Chlorbaryum bestimmt. Je nach der Stärke der qualitativen Reaction nimmt man ein grösseres oder kleineres Volumen Wasser in Arbeit, wobei es nur darauf ankommt, eine so grosse Menge Niederschlag zu erhalten, dass derselbe sich schnell absetzt, da gar zu geringe Mengen Baryumsulfat lange Zeit zum Absetzen erfordern.

Man fügt zu einem abgemessenen Volumen, z. B. 300 ccm Wasser, einige Cubikcentimeter Salzsäure, erhitzt zum Sieden und giebt eine heisse Chlorbaryumlösung tropfenweise hinzu, bis ein geringer Ueberschuss derselben vorhanden ist. Beobachtet man dieses Verfahren, so erhält man einen schnell sich absetzenden und gut filtrirbaren Niederschlag von Baryumsulfat. Nachdem derselbe sich abgesetzt hat, decantirt man die klare Flüssigkeit durch ein Filter, kocht den Niederschlag einige Male mit Wasser aus und bringt ihn aufs Filter. Man wäscht so lange mit heissem Wasser aus, bis ein Tropfen des Filtrats keinen Glührückstand auf Platinblech mehr hinterlässt. Das Glühen des Niederschlages kann entweder nach dem Trocknen unter gesonderter Einäscherung des Filters bewirkt werden, oder man bringt den feuchten Niederschlag sammt dem Filter in den Platintiegel und verfährt, wie Bd. I, S. 783 angegeben wurde.

Aus dem gewogenen Baryumsulfat wird der Schwefelsäuregehalt des Wassers in Form von SO_3 berechnet.

Eine Reinigung des geglühten und gewogenen Baryumsulfats von eingeschlossenem Eisen etc. wird wohl in den seltensten Fällen erforderlich sein. Ebenso wenig werden Nitrate in solcher Menge sich im Wasser finden, dass eine Zerstörung derselben durch Eindampfen des Wassers mit Salzsäure zur Trockne geboten erscheint. Vergleiche

über die Fehler bei der Bestimmung der Schwefelsäure den betreffenden Artikel unter „Schwefel".

Sollte der Sulfatgehalt eines Wassers so gering sein, dass die directe Fällung aus oben angegebenem Grunde nicht thunlich erscheint, so verdampft man eine grössere Menge desselben auf Zusatz von etwas Salzsäure bis auf etwa 100 ccm, filtrirt die rückständige Flüssigkeit und fällt im Filtrate die Schwefelsäure, wie vorhin erörtert.

Bestimmung der Kohlensäure.

In den natürlichen Wassern ist die Hauptmenge der Kohlensäure an Calcium bezw. an Magnesium und Eisen gebunden, indem sie mit diesen Metallen lösliche Hydrocarbonate bildet. Das Wasser kann ausserdem Kohlensäure in nicht gebundenem, also in gelöstem Zustande enthalten. Durch Kochen oder zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur durch längeres Stehen an der Luft, entweicht die gelöste, sowie die Hälfte derjenigen Kohlensäure, welche als Hydrocarbonat vorhanden ist, und es fällt normales Calciumcarbonat aus:

$$H_2Ca(CO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O.$$

Man spricht demnach von freier, halb gebundener und fest gebundener Kohlensäure. In alkalischen Wassern kommt Kohlensäure auch an Alkalien, meistens Natrium, gebunden vor. Aufgabe der Analyse kann es sein, die Mengenverhältnisse der genannten drei Verbindungsformen der Kohlensäure zu ermitteln. Am häufigsten ausgeführt wird jedoch die

Bestimmung der Gesammtkohlensäure.

Das Princip der Methode besteht darin, die Kohlensäure durch Schütteln des Wassers mit Calciumhydroxyd an Calcium zu binden, das gebildete Calciumcarbonat durch Salzsäure zu zersetzen und das Kohlendioxyd in einem mit Kalilauge oder Natronkalk gefüllten Absorptionsapparat zu wägen.

Das aus gebranntem, weissem Marmor dargestellte Calciumhydroxyd muss auf einen etwaigen Gehalt an Kohlensäure geprüft werden; wird es carbonathaltig befunden, so ist der Kohlensäuregehalt in einer genauen Durchschnittsprobe nach der beim Capitel Kohlenstoff angegebenen Methode zu bestimmen.

Es wird im Nachfolgenden vorausgesetzt, dass es sich um ein gewöhnliches, nur geringe Mengen freier Kohlensäure enthaltendes Wasser handelt. Die besonderen Vorsichtsmaassregeln, welche beim Behandeln von kohlensäurereichem Wasser nothwendig sind, werden bei der Analyse der Mineralwasser besprochen.

Man bringt auf den Boden einer etwas mehr als 300 ccm fassenden Kochflasche etwa 3 g Calciumhydroxyd (nur dann genau gewogen, wenn das Präparat carbonathaltig ist) und etwa 1 ccm Chlorcalciumlösung (1 : 10), fügt 300 ccm Wasser hinzu und verschliesst den Kolben mit einem Kautschukstopfen. Nachdem man durch Umschwenken gut gemischt hat, erwärmt man den Kolben unter zeitweisem Lüften des Stopfens etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, bis das Calciumcarbonat krystallinisch geworden ist. Letzteres findet auch ohne Erwärmen durch längeres Stehen statt. Der Niederschlag enthält 1. die im Wasser gelöste Kohlensäure, 2. die Kohlensäure der Hydrocarbonate, 3. die durch diese Zersetzung der Hydrocarbonate unlöslich gewordenen normalen Carbonate (Calcium-, Magnesiumcarbonat), und 4. infolge von Umsetzung mit dem Chlorcalcium, die etwa an Alkalien gebunden gewesene Kohlensäure, so dass also die gesammte Kohlensäure des Wassers sich im unlöslichen Niederschlage befindet. Ein geringer Fehler wird dadurch verursacht, dass das Calciumcarbonat in verdünnter Lösung von Calciumhydroxyd nicht ganz unlöslich ist; derselbe beträgt indess nur 1 bis 1,5 Thle. CO_2 auf 100 000 Thle. Wasser.

Nachdem der Niederschlag dichte Beschaffenheit angenommen hat, decantirt man die klare Flüssigkeit durch ein kleines Filter so weit wie möglich ab und bringt das Filter, ohne auszuwaschen, in den Kolben zu dem Niederschlage. Bei der ganzen Operation ist der Zutritt der Luft möglichst abzuhalten, damit das in der Flüssigkeit gelöste Calciumhydroxyd kein Kohlendioxyd aus der Luft anziehen kann. Den Kolben bringt man in den zur Austreibung und Absorption des Kohlendioxyds bestimmten Apparat, s. unter „Kohlenstoff“. Die Gewichtszunahme des Absorptionsapparates giebt direct die in 300 ccm Wasser enthaltene Gesammtmenge Kohlendioxyd, welche, event. nach Abzug der aus dem Calciumhydroxyd stammenden Menge, auf 1 Liter bezw. 100 000 Thle. umzurechnen ist. Anstatt des Calciumhydroxyds kann man auch eine Lösung von 1 Thl. krystallisirtem Chlorcalcium, 5 Thln. Wasser und 10 Thln. Ammoniak (spec. Gew. 0,96) benutzen. Diese Mischung muss mehrere Wochen vor der Anwendung bereitet sein und in verschlossener Flasche aufbewahrt werden.

Eine titrimetrische Bestimmung der Gesammtkohlensäure siehe S. 130.

Bestimmung der halb gebundenen und freien Kohlensäure zusammen.

Bei der vorhergehenden Bestimmung wurde durch Zusatz von Calciumhydroxyd zum Wasser sämmtliche Kohlensäure in Form eines unlöslichen Niederschlages gebunden. Führt man die Operation in der Weise aus, dass man eine bekannte aber überschüssige Menge Calciumhydroxyd in Form von tritrirtem Kalkwasser zu dem Wasser hinzufügt,

so wird von dem gelösten Calciumhydroxyd nur eine der freien und halb gebundenen Kohlensäure entsprechende Menge verbraucht werden, so dass sich durch Zurückmessen des nicht verbrauchten Kalkwassers die Summe der freien und halb gebundenen Kohlensäure berechnen lässt. Die der Berechnung zu grunde liegenden Formeln sind:

$$CO_2 + Ca(OH)_2 = CaCO_3 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$CaH_2(CO_3)_2 + Ca(OH)_2 = 2\,CaCO_3 + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad (2)$$

Es entspricht also ein Molecül verbrauchtes Calciumhydroxyd einem Molecül freier oder halb gebundener Kohlensäure.

Dieses von v. Pettenkofer benutzte Princip ist von H. Trillich [1]) in folgender Weise modificirt worden, wodurch das Verfahren auch bei Gegenwart von Magnesiumhydrocarbonat genaue Resultate giebt. Trillich benutzt zum Ausfällen der freien und halb gebundenen Kohlensäure titrirtes Barytwasser; die Ausfällung des Kalks verläuft alsdann nach denselben Gleichungen (1) und (2). Bei Gegenwart von Magnesiumhydrocarbonat findet der analoge Process statt:

$$MgH_2(CO_3)_2 + Ba(OH)_2 = MgCO_3 + BaCO_3 + 2\,H_2O \quad . \quad (3)$$

Würde nun das Magnesiumcarbonat sich sofort ausscheiden wie das Baryumcarbonat, so wäre an dem Verfahren nichts auszusetzen. Allein die vollständige Ausscheidung des Magnesiumcarbonats findet nur schwierig statt, was zur Folge hat, dass diese Verbindung weiter auf Baryumhydroxyd einwirkt unter Bildung von Baryumcarbonat und Magnesiumhydroxyd, welche sich ausscheiden:

$$MgCO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + Mg(OH)_2 \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

Man würde also beim Rücktitriren zu wenig Baryumhydroxyd und folglich zu viel Kohlensäure finden. Das Verfahren Trillich's geht nun darauf aus, das gesammte Magnesium mittelst Baryumhydroxyd als Magnesiumhydroxyd abzuscheiden und aus dem Magnesiumgehalt des Wassers (welcher bestimmt werden muss) die durch diese Reaction verbrauchte Menge Baryumhydroxyd zu berechnen, um sie in Abzug bringen zu können. Die vollständige Abscheidung des Magnesiums wird durch einen Zusatz von Chlorbaryum vermittelt, und der ganze Vorgang lässt sich durch folgende Gleichungen veranschaulichen:

$$MgH_2(CO_3)_2 + BaCl_2 = BaCO_3 + H_2CO_3 + MgCl_2 \quad . \quad (5)$$

Dieses Schema zeigt die Ausfällung der an Magnesium fest gebundenen Kohlensäure in Form von Baryumcarbonat, ein Vorgang, welcher für die Titration ohne Bedeutung ist, sowie die Bildung von löslichem Chlormagnesium und das Freiwerden der halb gebundenen Kohlensäure, welch letztere sich mit Baryumhydroxyd verbindet:

$$H_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (6)$$

---

[1]) Anleitung zu hygienischen Untersuchungen von R. Emmerich und H. Trillich, 2. Aufl. (1892).

während das Chlormagnesium sich mit einer weiteren Menge Baryumhydroxyd zu Chlorbaryum und unlöslichem Magnesiumhydroxyd umsetzt:

$$MgCl_2 + Ba(OH)_2 = BaCl_2 + Mg(OH)_2 \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Das in Schema (6) verbrauchte Baryumhydroxyd entspricht der halbgebundenen Kohlensäure, während die in Schema (7) verbrauchte Menge sich aus dem bekannten Magnesiumgehalt des Wassers berechnen und somit in Abzug bringen lässt.

Die erforderlichen Lösungen sind:

1. Barytwasser. Man löst 3,5 g reines Baryumhydroxyd in Wasser, setzt der Lösung 0,2 g Baryumchlorid zu, für den Fall, dass das Hydroxyd nicht ganz alkalifrei sein sollte, verdünnt auf 1 Liter und lässt etwa vorhandenes Baryumcarbonat sich absetzen. Ueber die Aufbewahrung der Lösung s. unter „Kohlenstoff".

2. Eine vollständig neutrale Chlorbaryumlösung (1 : 10).

3. Salzsäure, von der 1 ccm genau 1 mg Kohlendioxyd entspricht. Man verdünnt 7 ccm Salzsäure (spec. Gew. 1,124) zu 1 Liter, und stellt die Säure so auf Zehntel-Normalnatronlauge ein, dass 21,8 ccm Säure 10 ccm der Lauge neutralisiren (H = 1).

4. Phenolphtaleïnlösung als Indicator. 1 Thl. Phenolphtaleïn in 30 Thln. Alkohol von etwa 90 Volumprocent.

Zur Ausführung des Verfahrens bringt man in einen Kolben von etwa 200 ccm Inhalt 100 ccm des zu prüfenden Wassers, 45 ccm Barytwasser und 5 ccm Chlorbaryumlösung, verschliesst mit einem Kautschukstopfen, schüttelt gut um und lässt 12 Stunden ruhig stehen.

Nach den obigen Erörterungen ist von dem zugefügten Baryumhydroxyd 1. diejenige Menge ausgefällt worden, welche der freien und halbgebundenen Kohlensäure entspricht, 2. die dem Magnesiumgehalt äquivalente Menge und 3. eine den vorhandenen Sulfaten äquivalente Menge. Letztere ist aber durch die Hydroxyde der Sulfate ersetzt worden, so dass durch diese letztere Umsetzung keine Verminderung der Alkalität des Barytwassers eingetreten ist. Die Abnahme der Alkalität, welche man durch Rücktitriren findet, entspricht somit der freien und halbgebundenen Kohlensäure plus dem Magnesiumgehalt.

Während der Niederschlag sich absetzt, stellt man den Titer des Barytwassers fest. Man vermischt 100 ccm Wasser, welches durch Auskochen von Kohlensäure befreit wurde, mit 45 ccm Barytwasser und 5 ccm Chlorbaryumlösung, misst 50 ccm der Mischung in ein Kölbchen ab und titrirt dieselben nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphtaleïnlösung mit der Salzsäure, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit verschwunden ist. Das verbrauchte Volumen Salzsäure sei a.

Nach 12 Stunden entnimmt man der über dem krystallinisch gewordenen Niederschlage stehenden klaren Lösung ebenfalls 50 ccm, welche man in derselben Weise wie bei der Titerstellung titrirt.

Wurden hierbei b ccm Säure verbraucht, so entspricht die Abnahme der Alkalität in 50 ccm Mischung $(a—b)$ ccm Salzsäure, also im Gesammtvolumen von 150 ccm, $3(a—b)$ ccm Säure oder in Kohlendioxyd ausgedrückt, $3(a—b)$ mg CO_2. Hierin ist aber, wie oben ausgeführt wurde, die dem Magnesiumgehalt des angewandten Wasservolumens entsprechende Alkalität einbegriffen, welche ebenfalls in Milligramm Kohlensäure auszudrücken ist. Enthalten die angewandten 100 ccm Wasser m mg MgO, so entspricht diese Zahl $1{,}1\,m$ mg CO_2 nach der Proportion:

$$\begin{matrix} MgO & CO_2 \\ 40{,}06 : & 43{,}67 \end{matrix} = m : 1{,}1\,m.$$

Demnach enthält 1 Liter Wasser $[3(a—b) — 1{,}1\,m]$ 10 mg freie und halbgebundene Kohlensäure (CO_2).

Das Resultat wird durch einen etwaigen Gehalt des Wassers an Alkalicarbonat nicht beeinflusst, da letzteres sich mit dem Chlorbaryum in unlösliches Baryumcarbonat und neutrales Chloralkali umsetzt.

Im Anschluss an die Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure nach vorstehender Methode lässt sich auch die Gesammtkohlensäure auf titrimetrischem Wege bestimmen. Die S. 126 beschriebene Methode ist indess als die genauere zu bezeichnen.

Der im Kolben nach der Entnahme von 50 ccm Lösung befindliche Rest besteht aus einem Niederschlage und 100 ccm Lösung. Der alkalimetrische Titer dieser Lösung ist bekannt; derselbe entspricht, nach obiger Titration, $2b$ mg CO_2.

Der Niederschlag enthält an Substanzen, welche sich durch eine Säure titriren lassen, 1. Baryum- und Calciumcarbonat, welche durch den Zusatz des Barytwassers S. 129 ausgefällt wurden, und zwar in einer der Gesammtkohlensäure äquivalenten Menge; 2. die Gesammtmenge der Magnesia in Form von Hydroxyd, deren alkalimetrischer Titer ebenfalls bekannt ist; derselbe ist in Kohlendioxyd ausgedrückt, $= 1{,}1\,m$ mg CO_2. Stellt man demnach durch Titration des Niederschlages und der Lösung den Gesammtsäureverbrauch d, ausgedrückt in Milligramm CO_2, fest, und zieht von demselben die von der Lösung und vom Magnesiumhydroxyd verbrauchte Menge ab, so giebt die Differenz die Gesammtkohlensäure in den angewandten 100 ccm Wasser an.

Ein Liter Wasser enthält somit:

$$(d — 2b — 1{,}1\,m)\ 10\ \text{mg Gesammtkohlendioxyd.}$$

Die Titration der Erdalkalicarbonate beruht auf Anwendung von Cochenilletinctur als Indicator. Man stellt die Tinctur dar, indem man 3 g gestossene Cochenille mit 200 ccm Wasser und 50 ccm Alkohol digerirt und die Lösung filtrirt. Nachdem man den Inhalt des Kolbens stark mit der Salzsäure S. 129 übersättigt hat, z. B. durch Zusatz von 100 ccm, stellt man den Kolben zunächst in warmes, dann in heisses

Wasser, bis alles Kohlendioxyd entwichen ist, setzt Cochenilletinctur zu und titrirt mit Zehntel-Normalnatronlauge die saure, gelbe Lösung, bis sie eben alkalisch wird, was man an der Rothfärbung erkennt. Man erfährt hierdurch das wirklich verbrauchte Volumen Salzsäure und aus diesem, nach obiger Formel, die Gesammtkohlensäure.

Bestimmung der freien Kohlensäure.

Mit Hülfe der von v. Pettenkofer als Reagens auf freie Kohlensäure angegebenen Rosolsäure (vergl. S. 98) findet man, dass in den gewöhnlichen natürlichen Wassern Kohlensäure in gelöstem Zustande nur in geringer Menge vorkommt. E. Reichardt[1]) hat die v. Pettenkofer'sche Reaction zu einer directen, wenn auch nur annähernden Bestimmung der freien Kohlensäure nach folgendem Princip benutzt. Färbt ein Wasser sich auf Zusatz von Rosolsäure gelb, enthält dasselbe also freie Kohlensäure, so fügt man so lange titrirtes Kalkwasser hinzu, bis die Farbe wieder in Rothviolett umschlägt; alsdann ist die Kohlensäure in Form von Calciumhydrocarbonat gebunden.

Nachdem man das Kalkwasser auf $^1/_{20}$-normale Oxalsäure (3,128 g $C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$ im Liter) eingestellt hat, versetzt man 500 ccm Wasser in einem Kolben mit 0,5 ccm Rosolsäure und lässt das Kalkwasser aus der Bürette zufliessen, bis die rothviolette Farbe mindestens fünf Minuten bestehen bleibt. Darauf bringt man das bei diesem Vorversuche verbrauchte Volumen Kalkwasser nebst der Rosolsäure zuerst in den Kolben, giesst 500 ccm Wasser hinzu und lässt, wenn die rothviolette Farbe verschwunden ist, cubikcentimeterweise Kalkwasser zufliessen, bis die Endreaction eintritt. Da der Farbenübergang nicht scharf ist, so muss der Versuch einigemal wiederholt und das Mittel aus den erhaltenen Zahlen genommen werden.

Berechnung. Nach dem Verhältniss:

$$\underbrace{C_2H_2O_4 + 2\,H_2O}_{125,1} \quad : \quad \underset{55,58}{CaO} \quad : \quad \underbrace{CO_2 \text{ in Form von Hydrocarbonat}}_{2\,.\,43,67}$$

entsprechen 10 ccm $\frac{n}{20}$-Oxalsäure 0,0218 g CO_2; verbrauchten nun bei der Titerstellung des Kalkwassers 10 ccm Oxalsäure a ccm Kalkwasser, so entsprechen auch a ccm Kalkwasser 0,0218 g CO_2; also 1 ccm Kalkwasser $= \frac{0,0218}{a}$ g CO_2 (H = 1).

Werden bei der eigentlichen Titration n ccm Kalkwasser verbraucht, um die Rothfärbung hervorzubringen, d. h. um die freie Kohlensäure in Calciumhydrocarbonat überzuführen, so entsprechen dieselben $\frac{0,0218\,.\,n}{a}$ g freier Kohlensäure in 500 ccm des angewandten Wassers.

[1]) Arch. d. Pharm. 66, 869 (1887).

H. Trillich (vergl. das Citat S. 128) gründet die Titration der freien Kohlensäure auf die Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Nach dem bekannten Verhalten dieser Substanz wird eine Lösung, welche freie Kohlensäure enthält, auf Zusatz von Phenolphtaleïn nicht gefärbt. Fügt man aber alsdann ein Alkali hinzu, so tritt Rothfärbung auf, sobald die Kohlensäure sämmtlich in Form von Hydrocarbonat gebunden, wenn also die Reaction:

$$CO_2 + NaOH = NaHCO_3$$

vollendet und der geringste Ueberschuss von Alkali vorhanden ist.

Demnach entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge 0,004367 g freier CO_2.

Zur Ausführung des Versuches fügt man zu 100 ccm Wasser 10 Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 Thl. Phenolphtaleïn in 30 Thln. Alkohol von 90 Vol.-Proc.) und titrirt mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge, bis eben bleibende Röthung eintritt. Man wiederholt die Titration, indem man das beim ersten Versuch verbrauchte Volumen Lauge nahezu auf einmal zusetzt und dann unter Umschütteln fertig titrirt.

Bestimmung der festgebundenen Kohlensäure.

G. Lunge versetzt 200 ccm Wasser mit Methylorangelösung (1 Thl. in 1000 Thln. Wasser) bis zur hellgelben Färbung und titrirt mit einer Schwefelsäure oder Salzsäure, von welcher 1 ccm 1 mg CO_2 entspricht (S. 129), in der Kälte bis zur nelkenrothen Färbung. Die Methode beruht auf der Eigenschaft des Methyloranges, durch starke Säuren, nicht aber durch Kohlensäure roth gefärbt zu werden. Die Rothfärbung tritt demnach auf, sobald die an die Kohlensäure gebundenen Basen von der starken Säure gesättigt sind und ein geringer Ueberschuss der letzteren vorhanden ist.

Bestimmung der Salpetersäure.

Von den vielen Methoden zur Salpetersäurebestimmung im Wasser sollen hier nur einige aufgeführt werden, welche sich in der Praxis bewährt haben und von denen jede ihre besonderen, bei der Beschreibung selbst hervorgehobenen Vorzüge hat.

Das unter dem Namen

Methode von Marx-Trommsdorff[1]) bekannte Verfahren ist ein volumetrisches und beruht auf der oxydirenden Wirkung der Sal-

---

[1]) Litteratur: Marx, Zeitschr. f. analyt. Chem. 7, 412 (1868).
H. Trommsdorff, ibid. 8, 364 (1869); 9, 171 (1870).
F. Goppelsröder, ibid. 9, 3; 10, 266 (1871).
H. Struve, ibid. 11, 25 (1872).

petersäure auf Indigolösung, wobei die Endreaction in einer Farbenveränderung der blauen Indigolösung besteht. Der Wirkungswerth der Indigolösung wird durch Einstellen auf eine bekannte Menge Salpetersäure bezw. Kaliumnitrat ermittelt. Die Methode ist rasch ausführbar, kann aber aus weiter unten angegebenen Gründen auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, weshalb dieselbe meist nur zu orientirenden Versuchen benutzt wird.

Zur Darstellung der Indigolösung trägt man 1 Thl. fein zerriebenes käufliches Indigblau (Indigotin) unter stetem Umrühren langsam und in kleinen Portionen in 6 Thle. rauchende Schwefelsäure ein. Es empfiehlt sich, etwas reine concentrirte Schwefelsäure hinzuzufügen und das Mischgefäss durch Einstellen in kaltes Wasser abzukühlen, sobald die Reaction zu heftig wird, weil sonst ein Theil des Indigblaues zerstört wird. Man lässt in bedecktem Gefäss kurze Zeit absetzen, giesst die blaue Flüssigkeit in die 40fache Menge destillirten Wassers, mischt und filtrirt. 200 ccm dieser concentrirten Lösung werden für die Titration auf 6000 ccm verdünnt. Die Lösung ist im Dunkeln aufzubewahren.

Die Salpeterlösung, auf welche die Indigolösung eingestellt wird, erhält man durch Auflösen von 1,873 g Kaliumnitrat in 1 Liter Wasser; 1 ccm dieser Lösung enthält 1 mg N_2O_5.

Titerstellung der Indigolösung. Man vermischt genau 1 ccm der Salpeterlösung mit 24 ccm destillirtem Wasser, versetzt schnell mit 50 ccm reiner (vergl. S. 97) concentrirter Schwefelsäure, wodurch die Temperatur der Mischung auf 120 bis 125° steigt[1]), und lässt nun sofort unter Umschwenken die Indigolösung aus der Bürette zufliessen, bis die anfangs gelbliche Färbung der Lösung in Bläulichgrün übergeht und dieser Farbenton auch beim Umschwenken bestehen bleibt. Man liest das verbrauchte Volumen Indigolösung ab und stellt einen zweiten Versuch an, bei welchem man dieses Volumen Indigolösung so schnell wie möglich zufliessen lässt, alsdann umschwenkt, wodurch die Lösung gewöhnlich wieder gelb wird, und nun tropfenweise mit dem Titriren fortfährt, bis der grünliche Farbenton erreicht ist. Die Temperatur der Flüssigkeit sinkt dabei nicht unter 100°, was für das Gelingen des Versuches von Wichtigkeit ist. Wurden bei dieser zweiten Titration 8 bis 10 ccm Indigolösung verbraucht, so hat dieselbe die zweckmässige Concentration. Anderenfalls verdünnt

---

van Bemmelen, ibid. 11, 136.
R. Warington, Chem. News 35, 45, 57 (1877).
J. Mayrhofer, Corresp. d. freien Vereinigung Bayer. Vertreter d. angew. Chem. 1884, Augustheft, S. 4.
Tiemann-Gärtner's Handb. d. Unters. der Wässer, 4. Aufl. 1895.

[1]) Andere Autoren (Lunge, Trillich) setzen nur 25 ccm Schwefelsäure hinzu, wodurch ungefähr dieselbe Temperaturerhöhung des Gemisches erzielt wird.

man die Lösung entsprechend, wiederholt eventuell die Titerstellung und berechnet die Menge N_2O_5, welcher 1 ccm Indigolösung entspricht. Wurden n ccm verbraucht, so entspricht 1 ccm $\frac{1}{n}$ mg N_2O_5.

Die Ausführung der Salpetersäurebestimmung im Wasser wird in derselben Weise wie die Titerstellung durch Vorversuch und endgültige Titrirung vorgenommen. Man versetzt 25 ccm Wasser schnell mit 50 ccm Schwefelsäure und verfährt wie vorhin, indem man am besten zwei definitive Titrirungen ausführt. Enthält ein Wasser mehr als 2 bis 3 mg N_2O_5 in 25 ccm, so muss dasselbe mit destillirtem Wasser entsprechend verdünnt werden, weil sonst die Titerstellung und die Bestimmung nicht unter denselben Versuchsbedingungen stattfinden. Multiplicirt man den Titer der Indigolösung, $\frac{1}{n}$, mit der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter (dem Mittelwerth aus mehreren Titrationen), und das Product mit 40, so erhält man den Salpetersäuregehalt in Milligramm pro Liter Wasser.

Die vorhin erwähnte Gleichheit der Versuchsbedingungen ist zur Erlangung brauchbarer Resultate von grösster Wichtigkeit. Käme bei der eigentlichen Titrirung eine grössere Menge Salpetersäure zur Einwirkung auf den Indigo als bei der Titerstellung, so würde die grössere Menge der bräunlichgelb gefärbten Oxydationsproducte des Indigos mit dem zur Erzeugung des grünlichen Farbentons zugefügten Ueberschuss der blauen Indigolösung andere Farbentöne hervorbringen als bei der Titerstellung. Eine auf grund des Vorversuchs vorgenommene Verdünnung des Wassers auf den zulässigen Maximalgehalt an Salpetersäure stellt die Gleichheit der Bedingungen her. Die bei einem zu starken Salpetersäuregehalt nöthige grössere Menge Indigolösung würde ferner die Temperatur der Mischung zu sehr herabdrücken, was zur Folge hätte, dass die Oxydation des Indigos einen anderen Verlauf nimmt als bei der Titerstellung. Aus demselben Grunde ist auch die ganze Operation der Titrirung möglichst schnell auszuführen.

Enthält das Wasser organische Stoffe, welche durch Salpetersäure in der heissen, sauren Flüssigkeit leicht zersetzt werden, so findet man natürlich weniger Salpetersäure, weil in diesem Falle weniger Indigolösung verbraucht wird. Das Verfahren wird alsdann noch brauchbar, wenn man die organischen Substanzen vorher durch Kaliumpermanganat zerstört. Da die organischen Substanzen auf jeden Fall bestimmt werden müssen, so benutzt man die von dieser Bestimmung resultirende Lösung (vergl. S. 155), zu welcher 100 ccm Wasser angewandt worden waren, zerstört die rothe Färbung durch die geringst mögliche Menge Oxalsäure, kühlt ab, verdünnt mit destillirtem Wasser auf 150 ccm und verfährt mit 25 ccm dieser Flüssigkeit (also $^1/_6$ von 100 ccm Wasser) zur Bestimmung der Salpetersäure, wie oben beschrieben wurde.

Etwa vorhandene salpetrige Säure wird bei dem Marx-Tromms-

dorff'schen Verfahren als Salpetersäure mitbestimmt. Da die Methode überhaupt nur annähernde Resultate giebt, so lohnt es sich nicht, durch Modification derselben auf die salpetrige Säure Rücksicht zu nehmen.

Die im Wasser fast nie fehlenden Chloride erhöhen die Schärfe der Reaction, wirken also nur günstig.

Methode von Schulze-Tiemann[1]) zur Bestimmung der Salpetersäure in Wasser. Diese Methode ist eine gasvolumetrische und besteht darin, aus den Nitraten durch Einwirkung von Salzsäure und Eisenchlorür Stickoxyd zu entwickeln, letzteres in einer Messröhre über Natronlauge aufzufangen und aus dem Volumen desselben die Salpetersäure zu berechnen.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:

$$2\,KNO_3 + 6\,FeCl_2 + 8\,HCl = 2\,KCl + 3\,Fe_2Cl_6 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Damit etwaige Fehler, von denen unten die Rede ist, beim Messen des Gasvolumens nicht ins Gewicht fallen, darf das Volumen Stickoxyd nicht zu klein ausfallen, man muss daher über den Salpetersäuregehalt des Wassers annähernd orientirt sein, um eine entsprechende Menge Wasser in Arbeit zu nehmen. Mittelst der Marx-Trommsdorff'schen Methode (S. 132) lässt sich diese annähernde Bestimmung, wenn nöthig, am schnellsten ausführen, und man verwendet alsdann ein Volumen Wasser, welches mindestens 5 mg N_2O_5 enthält.

Man dampft die Probe, z. B. 100 bis 300 ccm, in einer Schale bis auf etwa 50 ccm ein und bringt die rückständige Flüssigkeit sammt den Erdcarbonaten in den etwa 150 ccm fassenden Kolben *A* (Fig. 41, a. f. S.). Die Erdcarbonate brauchen indess, da sie kein Nitrat zurückhalten, nicht quantitativ eingefüllt zu werden. Der Kautschukstopfen trägt die Glasröhre *efg*, welche mit der unteren Fläche des Stopfens abschneidet, und die Röhre *abc*, welche in Form von nicht zu feiner Spitze etwa 2 cm in den Kolben hineinragt. Die Röhren *d* und *gh* sind durch Schlauchstücke und Drahtligaturen angeschlossen, das aufwärts gebogene Ende *h* von *gh* ist mit einem Schlauchstück zum Schutz gegen Zerbrechen überzogen. Die Wanne *B* und die möglichst enge, in $^1/_{10}$ ccm getheilte Messröhre *C* sind mit ausgekochter Natronlauge gefüllt.

Man öffnet die beiden Quetschhähne, zieht das Rohr *gh* aus der Wanne heraus und kocht das Wasser im Kolben noch weiter ein. Nach einiger Zeit bringt man das Rohr *gh* wieder in die Wanne, so dass die Wasserdämpfe durch die Natronlauge entweichen. Ist die Luft vollständig aus dem Apparate verdrängt, so wird, wenn man bei *g* den Schlauch mit den Fingern zusammendrückt, die Natronlauge in das Rohr emporsteigen, wobei man einen gelinden Schlag an den Finger wahrnimmt. Alsdann schliesst man den Quetschhahn bei *g*

[1]) Litteratur: F. Schulze, Zeitschr. f. analyt. Chem. 9, 400 (1870). F. Tiemann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 6, 1041 (1873).

und lässt die Wasserdämpfe durch *abcd* entweichen, bis die Flüssigkeit auf etwa 10 ccm concentrirt ist. Inzwischen hat man die Messröhre über die Mündung des Rohres *gh* geschoben und durch Saugen mit Natronlauge bis über den Hahn gefüllt.

Man bringt nun, während das Wasser noch immer kocht, unter das Rohr *d* ein Bechergläschen mit gesättigter Eisenchlorürlösung, welches am oberen Theile zwei, ein Volumen von 10 ccm begrenzende Marken trägt. Zieht man jetzt die Flamme unter dem Kolben weg, so tritt infolge der Abkühlung die Lösung in den Kolben ein, und man schliesst den Quetschhahn, sobald etwa 10 ccm Eisenchlorür eingesaugt sind. Durch dasselbe, noch mit der Lösung gefüllte Rohr lässt man zweimal 5 bis 10 ccm concentrirte Salzsäure nachsaugen und

Fig. 41.

schliesst den Quetschhahn bei *c*. Bei der ganzen Operation ist das Eintreten von Luft in den Apparat sorgfältig zu vermeiden.

Jetzt bringt man die Gasflamme wieder unter den Kolben und erhitzt bei geschlossenen Quetschhähnen anfangs gelinde, bis die Schlauchverbindungen bei *c* und *g* sich wieder blähen. Man entfernt dann den Quetschhahn *g*, und verschliesst zugleich den Schlauch mit den Fingern, so dass man wahrnehmen kann, wann der Druck stark genug ist, um das Stickoxydgas in die Messröhre eintreten zu lassen. Nimmt die Gasentwicklung ab, so verstärkt man sie durch Erhitzen und destillirt, bis das Gasvolumen in der Messröhre nicht mehr zunimmt. Das Salzsäuregas wird von der Natronlauge absorbirt. Um den in der Flüssigkeit noch gelösten Rest von Stickoxyd auszutreiben, erzeugt man im Kolben eine Druckverminderung, indem man den Quetsch-

hahn g schliesst, darauf sofort die Flamme wegzieht und den Kolben etwas abkühlen lässt. Man erwärmt von neuem, bis die Schläuche sich blähen, öffnet g und destillirt, bis die letzten Gasreste übergetrieben sind, wonach man das Rohr gh aus der Lauge entfernt und die Flamme löscht.

Um das Gasvolumen zu messen, bringt man die Messröhre mit Hülfe eines untergehaltenen, mit Lauge gefüllten Schälchens in einen hohen Glascylinder, welcher so viel Wasser von Zimmertemperatur enthält, dass die Röhre darin vollständig untertauchen kann. Nach 15 bis 20 Minuten misst man die Temperatur des Wassers t, notirt den Barometerstand b und zieht die Röhre, indem man sie, um eine Erwärmung zu vermeiden, an der Kugel i anfasst, so weit aus dem Wasser, dass letzteres innerhalb und ausserhalb der Röhre in demselben Niveau steht, und liest das Gasvolumen V ab.

Man reducirt dasselbe auf 0°, auf 760 mm und Trockenzustand nach der Formel:

$$V' = \frac{V\,(b-f)}{760\,(1+0{,}00367\,t)} \text{ (vergl. Bd. I, S. 357).}$$

Da 1 ccm NO 0,0013419 g wiegt, so ist das Gewicht des ganzen Volumens Stickoxyd $= 0{,}0013419\,V'$; die demselben entsprechende Menge Stickstoffpentoxyd ergiebt sich aus der Proportion:

$2\,NO : N_2O_5$
$59{,}62 : 107{,}26 = 0{,}0013419\,V' : x$, woraus $x = 0{,}002414\,V'\,(H = 1)$.

Man hat nur noch die Umrechnung vom angewandten Wasservolumen auf 1 Liter, bezw. auf 100 000 Thle. auszuführen.

Die grösste Sorgfalt ist selbstredend darauf zu verwenden, dass die Luft aus dem Kolben durch die Wasserdämpfe vollkommen ausgetrieben wird. Ebenso muss der Apparat gegen von aussen eindringende Luft absolut schliessen. Die geringe Luftmenge, welche die Salzsäure oft enthält, könnte nur dann zu Fehlern Anlass geben, wenn das entwickelte Stickoxydvolumen sehr gering ist. Es ist aber schon bemerkt worden, dass Wasser mit sehr kleinem Gehalt an Nitraten zuerst zu concentriren sind. Man kann auch die Salzsäure vorher durch kurzes Sieden von Luft befreien. Am sichersten geht man, wenn man den Apparat und die Reagentien durch einen mit nitratfreiem Wasser angestellten blinden Versuch prüft, wobei keine nennenswerthen Mengen eines permanenten Gases sich in der Messröhre ansammeln dürfen.

Das Verfahren von Schulze-Tiemann ist in allen Fällen der Wasseranalyse anwendbar; die Resultate desselben werden, wie Tiemann-Gärtner[1]) durch directe Versuche festgestellt haben, weder durch organische noch die im Wasser vorkommenden mineralischen

---

[1]) S. das S. 133 citirte Werk.

Verbindungen beeinflusst. Ferner hat eine kritische Prüfung der von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Modificationen gezeigt, dass die Methode in der beschriebenen ursprünglichen Form immer noch den Vorzug verdient.

Was die Löslichkeit des Stickoxyds in Natronlauge betrifft, welche R. Warington[1]) durch Auffangen des Gases über Quecksilber umgehen will, so ist dieselbe so unbedeutend, dass der daraus entstehende Fehler vernachlässigt werden kann, wenn man nur mit dem Ablesen des Volumens nicht länger wartet, als zum Ausgleich der Temperatur erforderlich ist (etwa 20 Minuten), und wenn man die Messröhre im Glascylinder nicht schüttelt. Auf das längere Auskochen der Natronlauge jedoch ist Gewicht zu legen, weil sonst, wie Glaser[2]) hervorhebt, ein Theil des Stickoxyds durch den gelösten Sauerstoff zu salpetriger Säure oxydirt und somit von der Natronlauge absorbirt werden kann. Die von Warington vorgeschlagene Bestimmung des Stickoxyds durch Absorption, z. B. mit Eisenchlorür, halten Tiemann-Gärtner für eine Complication der Methode, welche nicht durch Erhöhung der Genauigkeit compensirt wird. Dasselbe gilt von dem Vorschlage Spiegel's[3]), das entbundene Stickoxyd durch einen Strom von Kohlendioxyd auszutreiben.

Das Auffangen und Messen des Stickoxyds in einer Messröhre mit Niveaurohr, z. B. in der K. Zulkowsky'schen Röhre (s. an anderer Stelle), anstatt in dem einfachen Rohre (Fig. 41), bietet keine besonderen Vortheile. Die heissen Salzsäuredämpfe erwärmen das Rohr stark und setzen es der Gefahr des Zerspringens aus.

Methode von K. Ulsch[4]) zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser aus der Menge des durch Reduction entstandenen Ammoniaks. Diese Methode beruht auf der Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung (vergl. die Formel S. 145) und Bestimmung des Ammoniaks. Wenn man scharfe Resultate erzielen will, so darf nach Tiemann-Gärtner's Versuchen[5]) die in der angewandten Wassermenge enthaltene Salpetersäure nicht weniger betragen als 25 mg, was durch einen Vorversuch zu ermitteln ist (vergl. S. 135). Man dampft demnach 500 bis 1000 ccm Wasser bis auf etwa 15 ccm ein, spült diese mit möglichst wenig heissem Wasser in einen nicht zu langhalsigen Rundkolben von etwa 300 ccm, fügt 5 g Ferrum hydrogenio reductum und hierauf 10 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,35) hinzu. Die Mündung des Kolbens muss mit irgend einer Vorrichtung versehen werden, welche beim nachfolgenden Erhitzen einen Verlust durch Verspritzen

[1]) Journ. Chem. Soc., London 37, 468 (1880); 41, 345 (1882). — [2]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 31, 285 (1892). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1361 (1880). — [4]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 175 (1891). — [5]) Siehe das S. 133 citirte Werk.

der schäumenden Flüssigkeit verhindert. Hierzu dient entweder ein in den Kolbenhals gehängter kleiner Trichter mit zugeschmolzenem Rohr, welchen man mit Wasser füllt, oder die Fig. 42 dargestellte Glasbirne, deren Stil bei *a* eine Einschnürung besitzt, durch welche die Rohröffnung auf eine Länge von 8 mm bis auf 1 mm verengt ist. Nach der Zugabe der Schwefelsäure verschliesst man sofort den Kolben mit einem dieser Apparate. Benutzt man die Birne, Fig. 42, so füllt man dieselbe von oben mittelst der Spritzflasche mit Wasser.

Fig. 42.



Man erhitzt den Kolben mit schwacher Flamme, so dass der Inhalt etwa innerhalb 5 Minuten ins Sieden kommt, und erhält die Flüssigkeit danach noch 3 bis 5 Minuten auf Siedetemperatur.

Bei Anwendung der Birne lässt man, sobald das Sieden beginnt, durch Wegziehen der Flamme den Inhalt der Birne in den Kolben fliessen, damit die beim Durchstreichen der Dämpfe von dem Wasser aufgenommenen Flüssigkeitstheile wieder an der Reaction Theil nehmen. Man erhitzt alsdann von neuem zum Sieden, füllt Wasser in die Birne und lässt dasselbe nach 3 bis 5 Minuten langem schwachen Kochen des Kolbeninhalts zu letzteren fliessen.

Hierauf öffnet man den Kolben, verdünnt den Inhalt mit 100 ccm Wasser (bei Anwendung der Birne, mit etwa 50 ccm) und übersättigt die saure Flüssigkeit mit 25 bis 30 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1,35), verbindet rasch den Kolben mit dem Destillirrohr (Fig. 43, a. f. S.) und destillirt etwa die Hälfte der Flüssigkeit in die mit 25 bis 30 ccm $\frac{n}{10}$- oder $\frac{n}{20}$-Schwefelsäure beschickte Vorlage, was 25 bis 30 Minuten in Anspruch nimmt.

Als Kühler kann ein einfaches Rohr ohne Wassermantel dienen, jedoch muss die Ableitungsröhre in die Schwefelsäure eintauchen. Das Ueberspritzen von Lauge wird durch den aus der Zeichnung verständlichen Kolbenaufsatz verhindert.

Nachdem man das heiss gewordene Destillat durch Einstellen der Vorlage in kaltes Wasser abgekühlt hat, titrirt man den Säureüberschuss mit $\frac{n}{10}$- oder $\frac{n}{20}$-Natronlauge zurück. Als Indicator kann Lackmus, Cochenille, Methylorange, Congoroth, aber nicht Phenolphtaleïn benutzt werden.

Es empfiehlt sich, die für die Reduction nothwendigen Reagentien von Zeit zu Zeit durch einen blinden Versuch zu prüfen, damit man einen eventuell gefundenen Ammoniakgehalt derselben bei der Berechnung in Abzug bringen kann. Führt man bei einem solchen Versuch

die Titration unter denselben Verhältnissen aus wie bei der Bestimmung, so erhält man zugleich die Correctur für den zur Hervorbringung der Endreaction erforderlichen Ueberschuss an Kalilauge, eine Correctur, welche bei Bestimmung sehr geringer Mengen von Ammoniak ins Gewicht fallen kann.

Fig. 43.

Berechnung. Zieht man das verbrauchte Volumen $\frac{n}{10}$-Natronlauge von dem vorgelegten Volumen $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure ab (event. auch die oben besprochene Correctur), so erhält man die Anzahl Cubikcentimeter Schwefelsäure a, welche vom Ammoniak neutralisirt wurde. Da nun 1 ccm $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure 0,001693 g NH_3, und dieses Gewicht 0,005363 g N_2O_5 entspricht, so beträgt die im angewandten Volumen Wasser enthaltene Menge Salpetersäure a . 0,005363 g N_2O_5 (oder a . 0,002681 bei Anwendung von $\frac{n}{20}$-Schwefelsäure). Die vorstehenden Zahlen sind gültig für eine $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure, welche 4,867 g H_2SO_4 ($H = 1$) im Liter enthält.

Die Methode von Ulsch lässt nach der kritischen Prüfung von Tiemann-Gärtner an Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, so lange die zu reducirende Menge Salpetersäure, wie schon bemerkt, nicht geringer ist als 25 mg N_2O_5. Durch die Anwendung von Eisen

und Schwefelsäure geht die Ueberführung der Salpetersäure in Ammoniak glatt, ohne Bildung von Zwischenproducten von statten, was bei der Reduction mittelst Zink und anderer Substanzen nicht der Fall ist. Stickstoffhaltige organische Substanzen, welche beim Kochen mit Alkali Ammoniak abspalten, dürfen natürlich nicht zugegen sein. Dagegen scheinen andere organische Substanzen sowie auch Chloride, nach Tiemann's Versuchen, die Genauigkeit des Verfahrens nicht zu beeinträchtigen. Ein Gehalt des Wassers an Ammoniak schadet nicht, weil dasselbe beim Eindampfen verflüchtigt wird. Die Methode eignet sich besonders für die Analyse von Trinkwasser, welches bei einem nicht zu geringen Gehalt an Nitrat frei ist von stickstoffhaltigen organischen Substanzen. Ein Nachtheil des Verfahrens besteht darin, dass grosse Mengen Wasser eingedampft werden müssen, was bei der folgenden Methode nicht erforderlich ist.

Zweite Methode von Ulsch[1]) zur Bestimmung der Salpetersäure im Wasser aus dem „Wasserstoffdeficit". Diese von F. Schulze[2]) zuerst angegebene, von K. Ulsch ausgebildete Methode hat mit der vorhergehenden das Princip gemein, die Salpetersäure durch Eisen und Schwefelsäure zu Ammoniak zu reduciren. Die Messung aber geschieht auf gasvolumetrischem Wege, indem man zuerst das Volumen Wasserstoff bestimmt, welches eine bekannte Menge Schwefelsäure aus überschüssigem Eisen entwickelt; darauf lässt man eine gleiche Menge Schwefelsäure auf überschüssiges Eisen bei Gegenwart der im Wasser enthaltenen Nitrate einwirken und bestimmt wieder das entwickelte Wasserstoffvolumen. Letzteres wird kleiner gefunden als das erstere, weil ein Theil des Wasserstoffs zur Reduction der Salpetersäure verbraucht wurde. Aus dieser Differenz, dem „Wasserstoffdeficit", lässt sich die reducirte Salpetersäure mit Hülfe der unten angegebenen Gleichungen berechnen.

Es soll zuerst der Apparat und die Messung des aus einer bestimmten Menge Säure entwickelten Wasserstoffs beschrieben werden.

Der Apparat (Fig. 44, a. f. S.) besteht in seinen Hauptheilen aus dem Entwicklungsgefäss *a* und dem Gasmessapparat *fg*, welche durch einen möglichst engen Gummischlauch mit einander verbunden sind. Das Kölbchen *a* fasst in seiner Kugel etwa 30 ccm; der Kautschukstopfen desselben trägt ausser dem Ableitungsrohr *d*, dessen unteres Ende nicht unter dem Stopfen hervortritt, den Hahntrichter *c* und das zum Entleeren des Kolbens dienende heberförmige Rohr *b*. Der Hahntrichter fasst etwa 20 ccm, sein Ausflussrohr ist zu einer feinen Spitze ausgezogen und so gebogen, dass die Flüssigkeit an der Wand des Kolbens herabfliessen muss. Die zum Messen des Wasserstoffs dienende Messröhre *f* ist mit dem Niveaugefäss *g* verbunden und mit Wasser

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 30, 182 (1891); 31. 392 (1892). — [2]) Ibid. 2. 305 (1863).

gefüllt; der Stopfen derselben trägt ein mit Hahn versehenes T-Rohr. Die am Stativ über dem Entwicklungsgefäss befestigten Büretten enthalten eine $^1/_5$-normale Schwefelsäure und eine zweiprocentige Lösung von Kupfersulfat. Da bei dieser Methode die Reduction nicht, wie bei der vorhergehenden, in der Siedehitze stattfinden soll, so fügt Ulsch zu dem Gemisch von Eisen und Schwefelsäure etwas Kupfersulfat, um durch die Bildung eines Eisen-Kupfer-Paares die Wasserstoffentwicklung zu beschleunigen.

Fig. 44.

Es muss nun zunächst die Luft aus dem Apparate durch Wasserstoff verdrängt werden. Man bringt in das Kölbchen *a* 3 *g* Eisenpulver, Ferrum pulveratum (nicht Ferrum reductum, welches bei dieser Methode nicht brauchbar wäre), setzt den Stopfen auf und füllt durch Heben des Niveaugefässes die Bürette *f* bis an das horizontale Zweigrohr mit Wasser, wobei der Hahn *e* geöffnet sein muss. Alsdann füllt man in den Hahntrichter *c* etwa 12 ccm Schwefelsäure (30 ccm concentrirte Säure zu 1 Liter verdünnt) und lässt etwa 10 ccm Säure in das Kölbchen fliessen. Man schwenkt um und lässt das Wasserstoffgas

etwa zwei Minuten lang durch *b* und *e* entweichen. Noch ehe die Gasentwicklung beendet ist, schliesst man den Quetschhahn von *b* und den Glashahn *e* und stellt das Niveaugefäss *g* möglichst tief. Dann lässt man den Rest der Säure in das Kölbchen fliessen und spült mittelst einer Pipette die Wandungen des Hahntrichters zweimal mit je 5 ccm einer zweiprocentigen Lösung von Kupfersulfat nach, welche man gleichfalls in das Kölbchen nachfliessen lässt. Das Eindringen von Luft durch den Glashahn des Trichterrohres ist stets sorgfältig zu vermeiden. Ohne zu schütteln, senkt man die Kugel des Kölbchens in warmes Wasser von 60°, belässt sie zwei Minuten darin und schüttelt dann weitere zwei Minuten lang kräftig und ohne Unterbrechung durch.

Der Apparat ist nun mit reinem Wasserstoffgas gefüllt, welches zunächst auf die Zimmertemperatur abgekühlt werden muss. Man kühlt daher das Kölbchen in kaltem Wasser annähernd, dann durch vollständiges Einsenken in ein geräumiges Wasserbad (Temperirbad), welches die Temperatur der Luft besitzt, auf die Zimmertemperatur ab. Um den Apparat für die quantitative Wasserstoffentwicklung vorzubereiten, entleert man die verbrauchte Säure, indem man das Gas durch Hochstellen des Niveaugefässes unter Druck setzt und durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahnes von *b* den flüssigen Inhalt von *a* ausfliessen lässt, wobei das Rohr *b* so eingestellt sein muss, dass kein Eisen mit emporgerissen werden kann. Man schliesst den Quetschhahn, sobald die Flüssigkeit nur noch den kürzeren Schenkel des Rohres *b* anfüllt.

Es folgt jetzt die Einstellung des Gases auf den gewöhnlichen Luftdruck und die der Bürette auf den Nullpunkt. Hierzu stellt man das Kölbchen wieder in das Temperirbad, lässt durch vorsichtiges Oeffnen von *e* den Gasüberschuss entweichen und stellt das Wasserniveau im Messrohr und Niveaugefäss genau auf den Nullpunkt der Theilung, was am besten durch Verschieben des Messrohres geschieht, wobei man letzteres an dem mit dem Gummischlauch überzogenen Ende anfasst, um eine Erwärmung des Gases zu vermeiden. Bei dem Auf- und Abschieben des Messrohres werden durch den offenen Hahn *e* kleine Mengen Luft eingesogen, welche aber ohne Einfluss auf die Versuchsresultate bleiben.

Der Apparat ist nunmehr vorbereitet, um die aus einer bestimmten Menge Schwefelsäure, und zwar aus 10 ccm $^1/_5$-normaler Säure, entwickelte Wasserstoffmenge zu messen. Man misst von der in einer der Büretten (siehe die Figur) befindlichen Säure genau 10 ccm in den Hahntrichter, stellt das Niveaugefäss tief und lässt die Säure langsam in das Kölbchen fliessen. In derselben Weise lässt man aus der zweiten Bürette genau 10 ccm Kupfersulfatlösung einfliessen, und schliesst den Gashahn des Trichters jedesmal in dem Moment, wo Luft in das Kölbchen einzutreten droht. Unter denselben Bedingungen, wie oben angegeben, wird die Wasserstoffentwicklung durch Erwärmen auf 60°

und nachheriges Schütteln befördert und darauf die Abkühlung bewirkt. Der Temperaturausgleich erfolgt bei geringer Wandstärke des Kölbchens rasch und erfordert jedenfalls nicht mehr als fünf Minuten. Es empfiehlt sich, diese Zeiten genau einzuhalten. Danach wird das Wasser im Messrohr und Niveaugefäss gleich hoch gestellt, das Wasserstoffvolumen im Messrohr abgelesen, der Barometerstand und die Temperatur des Wassers im Niveaugefäss notirt, und man besitzt nun alle Daten zur Berechnung des aus 10 ccm $\frac{n}{5}$-Schwefelsäure in Abwesenheit von Nitraten entwickelten Wasserstoffs. Vor der Umrechnung (siehe unten) sind von dem gemessenen Gasvolumen 20 ccm für die in das Kölbchen eingelasssene Schwefelsäure und Kupfersulfatlösung abzuziehen.

Da es nöthig ist, aus mehreren Versuchen einen Mittelwerth abzuleiten, so wiederholt man die Bestimmung mit je 10 ccm der $\frac{n}{5}$-Schwefelsäure einige Male in der beschriebenen Weise, indem man die verbrauchte Säure durch das Rohr *b* herausdrückt u. s. w. Mit Hülfe der Formel S. 137 reducirt man die einzelnen Werthe auf das Normalvolumen, nimmt das Mittel aus den Resultaten und benutzt dasselbe als „Normal-Wasserstoffvolumen“ bei den künftigen Rechnungen.

Zur eigentlichen Bestimmung der Salpetersäure im Wasser dampft man nun 250 ccm Wasser bis auf etwa 15 ccm ein und filtrirt noch heiss durch ein kleines Filter in ein Messkölbchen. Die Grösse des letzteren richtet sich nach dem vermuthlichen Salpetersäuregehalt des Wassers, den man am schnellsten nach der Marx-Trommsdorff'schen Methode, S. 132, erfährt. Man nimmt einen Messkolben von 50 ccm für ein Wasser mit höchstens 15 Thln. N_2O_5 in 100 000 Thln., von 100 ccm für 15 bis 30 Thle. N_2O_5 und von 250 ccm für noch höheren Salpetersäuregehalt. Den Rückstand wäscht man mit heissem Wasser aus, so dass das Gesammtfiltrat im 50 ccm-Kölbchen höchstens 40 ccm beträgt. Man kühlt ab und setzt so viel Normalschwefelsäure zu, dass nach dem Auffüllen mit Wasser bis zur Marke der Säuretiter $^1/_5$-normal ist, d. h. bei einem Kölbchen von 50 ccm fügt man 10 ccm Normalsäure hinzu, weshalb das Gesammtfiltrat höchstens 40 ccm betragen darf (siehe oben). Bei Anwendung eines 100 ccm-Messkolbens betrüge der Säurezusatz 20 ccm u. s. w. Dabei wird vorausgesetzt, dass das Wasser nach dem Verdampfen und Filtriren keine alkalische Reaction (infolge eines Gehaltes an Alkalicarbonat) besitzt. Ist dieses der Fall, so müssten dem Wasser während des Eindampfens 50 bis 100 ccm Gypslösung zugefügt werden.

Der auf $^1/_5$-Normalsäuretiter gebrachte Inhalt des Messkolbens wird als „Probeflüssigkeit“ bezeichnet und dient zur Salpetersäurebestimmung. Man füllt die Probeflüssigkeit in eine Bürette, misst 10 ccm derselben in den Hahntrichter und lässt sie aus diesem in den

durch die Bestimmung des Normal-Wasserstoffvolumens vorbereiteten Apparat fliessen. Der Zusatz von 10 ccm Kupfersulfatlösung und die übrigen Operationen werden in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, wobei nicht zu vergessen ist, von dem abgelesenen Gasvolumen 20 ccm für die eingefüllten Flüssigkeiten abzuziehen, ehe man die Reduction des Gasvolumens vornimmt (vergl. oben). Mit der ursprünglich eingefüllten Menge Eisen lassen sich gut 12 Bestimmungen ausführen, so dass mit dem einmal durch Bestimmung des Normal-Wasserstoffvolumens vorgerichteten Apparat eine grössere Anzahl Salpetersäurebestimmungen in kurzer Zeit gemacht werden können.

Berechnung. Bei der Entwicklung von Wasserstoff aus Eisen und Schwefelsäure bei Gegenwart von Nitraten kommen für die Berechnung folgende Reactionen in betracht:

$$2KNO_3 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_3 \quad . \quad . \quad . \quad (1)$$

$$2HNO_3 + 8H_2 = 2NH_3 + 6H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4 \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Aus Gleichung (1) geht hervor, dass zur Entbindung von 2 Mol. HNO_3 aus Nitrat 1 Mol. H_2SO_4 verbraucht wird. Aus Gleichung (3) ist ersichtlich, dass das durch Reduction von 2 Mol. Salpetersäure gebildete Ammoniak ein weiteres Molecül Schwefelsäure verbraucht, um in Ammoniumsulfat übergeführt zu werden; somit werden auf 2 Mol. HNO_3 2 Mol. H_2SO_4 gebunden, welche keinen Wasserstoff entwickeln. Diese 2 Mol. H_2SO_4 würden aber ohne die Gegenwart von Nitrat vier Atome Wasserstoff entwickeln: $2\,Fe + 2\,H_2SO_4 = 2\,FeSO_4 + 2\,H_2$.

Aus Gleichung (2) folgt, dass ferner zur Reduction von 2 Mol. HNO_3 16 Atome H verbraucht werden, so dass insgesammt bei Gegenwart von 2 Mol. HNO_3 (oder ein Mol. N_2O_5) 20 Atome H nicht als Gas entwickelt werden, mit anderen Worten: ein Wasserstoffdeficit von 20 Gew.-Thln. H entspricht 107,26 Gew.-Thln. N_2O_5 (H = 1).

Da nun 0,08988 mg H einen Cubikcentimeter einnehmen[1]), so ergiebt sich aus der Proportion:

$$\overset{\text{mg H}}{20} : \overset{\text{mg } N_2O_5}{107{,}26} = \overset{\text{mg H}}{0{,}08988} : x, \quad \text{woraus } x = 0{,}482,$$

dass 1 ccm fehlender H 0,482 mg N_2O_5 entspricht.

Man hat also die Differenz zwischen dem Normal-Wasserstoffvolumen und dem beim Zersetzen der Probeflüssigkeit erhaltenen, auf 0° und 760 mm reducirten Gasvolumen, d. h. das Wasserstoffdeficit mit 0,482 zu multipliciren, um die Salpetersäure (N_2O_5) in Milligramm zu erhalten, welche in 10 ccm der Probeflüssigkeit enthalten ist. Hatte man die Probeflüssigkeit in einem 50 ccm-Messkolben (S. 144) dargestellt, so ist das Resultat mit 5 zu multipliciren, um den Salpeter-

[1]) Vergl. S. 69, Fussnote.

säuregehalt in der zum Eindampfen benutzten Wassermenge (250 ccm) zu erhalten; bei Anwendung eines 100 ccm-Messkolbens muss mit 10 multiplicirt werden u. s. f.

Bemerkungen zur vorstehenden Methode.

Was die Genauigkeit der Resultate betrifft, so haben die Versuche von Walter-Gärtner (siehe das S. 115 citirte Werk) gezeigt, dass geringe Mengen von Salpetersäure (z. B. 3 mg N_2O_5) sich nach keiner der anderen Methoden mit so grosser Genauigkeit bestimmen lassen wie nach der Wasserstoffdeficitmethode; man braucht daher nur ein geringes Volumen Wasser zu verdampfen. Mit der erhaltenen Probe lassen sich ferner mehrere Controlbestimmungen in kurzer Zeit ausführen, solange nämlich noch genügend metallisches Eisen im Entwicklungskölbchen vorhanden ist. Die Schwefelsäure braucht nicht genau $^1/_5$-normal zu sein. Es ist nur nöthig, dass zur Bestimmung des Normalwasserstoffvolumens und der Salpetersäure dieselbe Säure benutzt wird, und es empfiehlt sich, die genannte Stärke annähernd zu wählen, weil dieselbe für die Grössenverhältnisse des Apparates sowie für die angegebenen Verdünnungsverhältnisse am bequemsten ist.

Von den im Wasser gewöhnlich vorkommenden Substanzen wirken die Carbonate des Calciums, Magnesiums und Eisens nicht störend, weil dieselben beim starken Eindampfen, eventuell bis zur Trockne, abgeschieden werden. Wie bei Anwesenheit von Alkalicarbonaten zu verfahren ist, wurde bereits angegeben. Nitrite werden durch das Eisen-Kupfer-Paar schon in der Kälte zu Ammoniak reducirt; will man dieselben, wenn sie in bestimmbarer Menge vorhanden sind, in Rechnung ziehen, so wartet man, um die Nitrite vollständig in Ammoniak überzuführen, nach dem Einfüllen der „Probeflüssigkeit“ und der Kupferlösung mit dem Erwärmen so lange, bis die Flüssigkeit entfärbt ist. Für jedes Milligramm nach S. 147 ff. bestimmter salpetriger Säure (N_2O_3) zieht man alsdann vom Wasserstoffdeficit 2,36 ccm ab.

Letztere Zahl leitet sich mit Bezugnahme auf das S. 145 Ausgeführte in folgender Weise ab. Aus den Gleichungen:

$$2KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2HNO_2$$
$$2HNO_2 + 6H_2 = 2NH_3 + 4H_2O$$
$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

ergiebt sich, dass 2 Mol. HNO_2 oder 1 Mol. N_2O_3 insgesammt 16 Atome H verbrauchen. Nach der Proportion $\overset{mg\,N_2O_3}{75{,}5} : \overset{mg\,H}{16} = 1 : x$, (H = 1), entspricht 1 mg N_2O_3 0,2119 mg H = 2,35 ccm H.

Chloride beeinflussen das Resultat nur dann, wenn sie in ungewöhnlich grossen Mengen zugegen sind. Ulsch giebt als annähernde zulässige Maximalmengen in 10 ccm Probeflüssigkeit an:

für 16,59 ccm	Wasserstoffdeficit	. . . .	15 mg Cl
„ 11,06 „	„	. . . .	35 „ „
„ 5,53 „	„	. . . .	70 „ „

Bei höheren Gehalten müsste man die Probeflüssigkeit mit $^1/_5$-normaler Schwefelsäure entsprechend verdünnen.

Organische Substanzen können, wenn sie beim Schütteln ein Schäumen der Flüssigkeit bewirken, dadurch zu einer Erhöhung des Resultats Anlass geben, dass die in den Schaumbläschen eingeschlossene Säure nicht zur Entwicklung von Wasserstoff verbraucht, somit ein zu grosses Deficit gefunden wird.

Bestimmung der salpetrigen Säure.

Die Farbenreactionen, mittelst deren die salpetrige Säure im Wasser entdeckt wird (S. 94), dienen auch zur Bestimmung derselben auf colorimetrischem Wege. Grössere Mengen salpetriger Säure können auch durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmt werden.

Methode von Trommsdorff[1]) mittelst Zinkjodidstärke. Um die S. 95 beschriebene Reaction zu einer quantitativen colorimetrischen zu benutzen, bedarf man zunächst einer Nitritlösung von bekanntem Gehalt. Da das Natriumnitrit jetzt in genügender Reinheit im Handel vorkommt (bis zu 99 procentig), so benutzt man dieses Salz, anstatt sich, wie früher, dasselbe aus Silbernitrit und Chlornatrium darzustellen. Man löst 1,816 g Natriumnitrit in 1 Liter destillirtem Wasser auf, wodurch eine Lösung entsteht, von welcher 1 ccm 1 mg N_2O_3 enthält. Von dieser Lösung verdünnt man vor dem Versuche 10 ccm auf 1 Liter und hat nun eine geeignete Vergleichsflüssigkeit, von welcher 1 ccm 0,01 mg N_2O_3 enthält. Ist man über die Reinheit des Salzes im Zweifel, so bestimmt man den Nitritgehalt mittelst der weiter unten beschriebenen Methode von Feldhaus-Kubel.

Man stellt zunächst einen Vorversuch an, um zu erkennen, ob der Gehalt des Wassers an salpetriger Säure innerhalb der zulässigen Grenzen liegt (vergl. weiter unten), indem man 100 ccm in einem Cylinder von etwa 2,6 cm Durchmesser mit 3 ccm Zinkjodidstärke (S. 95) und 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) versetzt. Die Blaufärbung darf erst nach Verlauf einiger Minuten eintreten, anderenfalls ist das Wasser entsprechend mit destillirtem Wasser zu verdünnen.

Entspricht das unverdünnte oder verdünnte Wasser dieser Bedingung, so bringt man eine neue Probe in den Cylinder und füllt in mehrere andere Cylinder von gleichen Dimensionen je 100 ccm destillirtes Wasser. Nachdem man letztere der Reihe nach mit 1, 2, u. s. w. ccm der obigen Nitritlösung (1 ccm = 0,01 mg N_2O_3) vermischt hat, fügt man zu sämmtlichen Proben Zinkjodidstärke und Schwefelsäure in den

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 8, 358 (1869); 9, 168 (1870).

angegebenen Verhältnissen. Man beobachtet nun, in welchem Vergleichscylinder die Reaction zu gleicher Zeit mit der im Probecylinder auftritt und an zunehmender Intensität am meisten übereinstimmt. In der Regel wird man nicht sofortige Uebereinstimmung treffen, sondern finden, dass die Reaction im Probecylinder zwischen den Reactionen zweier der Vergleichscylinder liegt, und kennt alsdann zwei Grenzen, zwischen welchen der Gehalt des Probecylinders liegt. Man wiederholt nun den Versuch in der Art, dass man in die beiden äussersten Vergleichscylinder die ermittelten Grenzmengen von Nitrit und in die dazwischen liegenden Cylinder abgestufte Nitritmengen bringt, wodurch man den Gehalt des Probecylinders mit genügender Genauigkeit erfährt.

Die grosse Empfindlichkeit der Reaction macht es, wie schon angedeutet, nöthig, die quantitative Bestimmung der salpetrigen Säure in sehr verdünnter Lösung vorzunehmen. Enthält ein Wasser weniger als 1:10000000, so wird die Schätzung wegen der Schwäche der Reaction unmöglich. Sind mehr vorhanden als 4:10000000, so nimmt eine etwa 18 cm hohe Schicht, wie sie die Cylinder enthalten, nach etwa 25 Minuten eine so tief blaue Färbung an, dass sich die Farbentöne nicht mehr unterscheiden lassen. Die angeführten Zahlen bilden die Grenzwerthe, innerhalb deren sich die quantitative Schätzung am leichtesten bewirken lässt. 100 ccm Wasser bezw. Vergleichslösung dürfen demnach nicht weniger als 0,01 mg und nicht mehr als 0,04 mg N_2O_3 enthalten.

In so stark verdünnten Lösungen tritt die Reaction aber nicht sofort nach Zugabe der Schwefelsäure, sondern nach einem mit zunehmender Verdünnung wachsenden Zeitraume ein, und die Intensität der Färbung nimmt mit der Zeit zu. Aus diesem Grunde muss der Zusatz der Reagentien möglichst gleichzeitig erfolgen und beim Farbenvergleich die gleichförmige Zunahme der Intensität mit berücksichtigt werden. Werden die Färbungen mit der Zeit zu stark, so neigt man die beiden zu vergleichenden Cylinder gleichmässig, so dass das vom untergelegten weissen Papier reflectirte Licht durch weniger dicke Schichten Lösung dringt.

Die colorimetrische Bestimmung kann auch mit Hülfe der Hehner'schen Cylinder (S. 109) ausgeführt werden.

Da die Zersetzung der Zinkjodidstärke durch die Schwefelsäure auch bei Abwesenheit von salpetriger Säure durch längere Einwirkung von Luft und directem Sonnenlicht erfolgt, so ist letzteres bei allen Versuchen abzuhalten.

Auf eisenhaltige Wasser kann die Trommsdorff'sche Methode nicht angewendet werden, weil Eisenoxydsalze aus Zinkjodid ebenfalls Jod ausscheiden.

Organische Substanzen, sowohl stickstoffhaltige als stickstofffreie, können die Reaction verzögern bezw. verhindern: ein störender Einfluss auf die Bestimmung macht sich aber erst durch grössere

Mengen derselben bemerkbar. Enthält daher ein Wasser grössere Mengen organischer Substanzen und zugleich grössere Mengen salpetriger Säure, so kann letztere wohl nach dem Verfahren bestimmt werden, wenn eine starke Verdünnung vorgenommen werden muss.

Der Einwand, dass organische Substanzen in dem mit Schwefelsäure angesäuerten Wasser Nitrate zu Nitriten reduciren könnten und somit der Gehalt an salpetriger Säure bei gleichzeitiger Gegenwart von Nitraten und organischen Stoffen zu hoch gefunden würde, ist von Preusse und Tiemann[1]) durch directe, unter den Bedingungen der Trommsdorff'schen Methode angestellte Versuche als unbegründet erwiesen worden.

Die Trommsdorff'sche Methode eignet sich auch gut für natürliche Wasser, welche eine geringe Färbung besitzen. Die Anwesenheit von Wasserstoffsuperoxyd hingegen, z. B. in Meteorwassern, schliesst die Anwendung dieser Methode aus. Für solche Wasser eignet sich die folgende Methode.

Methode von Preusse und Tiemann mittelst Metaphenylendiamin.

Die S. 95 beschriebene Reaction lässt sich in ähnlicher Weise zur colorimetrischen Bestimmung der salpetrigen Säure verwenden wie die Jodzinkstärkereaction. Die Grenzen der deutlichen Erkennbarkeit verschiedener Farbentöne liegen hier zwischen 3 : 100 000 000 und 30 : 100 000 000, oder zwischen 0,003 und 0,030 mg N_2O_3 in 100 ccm Wasser, welches man, wie S. 147, in einer 16 bis 18 cm hohen Schicht beobachtet. Dabei sind Unterschiede von 0,002 mg N_2O_3 noch abzuschätzen. In bezug auf eventuelles Verdünnen gilt das S. 147 Gesagte. Die Reaction soll in genügend verdünntem Wasser erst nach 2 bis 3 Minuten eintreten.

Der Versuch wird in den S. 147 beschriebenen Cylindern ausgeführt. Man bringt in einen derselben 100 ccm der Probe und in zwei bis vier andere Cylinder je 100 ccm destillirtes Wasser, denen 0,3 bis 2,5 ccm der Nitritlösung (S. 147) zugesetzt werden. Alsdann fügt man zu jeder der Flüssigkeiten 1 ccm Schwefelsäure (1 : 3) und 1 ccm Metaphenylendiaminlösung (S. 95) und vergleicht die Färbungen erst nach etwa 10 Minuten. Das Einschliessen des abgeschätzten Gehaltes in engere Grenzen geschieht wie S. 148 erörtert.

Ebenso wie bei der Jodstärkereaction nimmt auch hier die Intensität der Färbung mit der Zeit zu; die Reactionen müssen deshalb ziemlich gleichzeitig eingeleitet werden, und ein gleicher Gehalt an salpetriger Säure ist nur dann anzunehmen, wenn die Reactionen zu

[1]) Siehe das S. 115 citirte Werk.

gleicher Zeit eintreten und innerhalb 20 bis 25 Minuten gleichmässig an Stärke zunehmen (vergl. S. 148).

Eisenverbindungen stören die Metaphenylendiaminreaction in schwefelsaurer Lösung, also unter den Versuchsbedingungen, weniger als die Jodstärkereaction. Nach Preusse-Tiemann kann der Gehalt an Eisen 1 bis 2 mg in 100 ccm Wasser betragen, ohne das Resultat zu beeinflussen; dieser Eisengehalt ist in natürlichen Wassern nur selten.

Organische Stoffe sowie geringe Mengen von Wasserstoffsuperoxyd sind ebenfalls ohne Einwirkung auf die Reaction.

Gefärbte Wasser dagegen können nicht direct mit Metaphenylendiamin untersucht werden. Man versucht daher, die Färbung dadurch zu beseitigen, dass man 200 ccm Wasser mit 3 ccm Sodalösung (1 : 3) und $^1/_2$ ccm Natronlauge (1 : 2) versetzt (vergl. S. 115) und den Niederschlag der Carbonate sich absetzen lässt. Ist ein Wasser zu weich, um mit diesen Reagentien einen erheblichen Niederschlag zu erzeugen, so fügt man vorher einige Tropfen Alaunlösung (1 : 10) hinzu. Wenn das Wasser nach dem Absetzen des Niederschlages noch eine geringe Färbung zeigt, so ist die Methode nicht anwendbar. In diesem Falle ist das Trommsdorff'sche Verfahren vorzuziehen.

Um die colorimetrische Bestimmung nach der einen oder anderen Methode von den störenden Bestandtheilen des Wassers, Eisen, organische Substanzen, Färbung etc., unabhängig zu machen, hatte R. Fresenius[1]) vorgeschlagen, das Wasser der Destillation zu unterwerfen und die colorimetrische Probe mit dem Destillate anzustellen. Dieser Vorschlag hat Folgendes für und gegen sich.

Destillirt man ein Nitrit enthaltendes Wasser auf Zusatz von Essigsäure, so geht sämmtliche salpetrige Säure mit den ersten Antheilen des Destillats über, und man kann auf diese Weise minimale Mengen salpetriger Säure in einen concentrirteren Zustand überführen. Es ist dabei nicht zu fürchten, dass vorhandene Nitrate durch gleichzeitig anwesende organische Substanzen zu Nitriten reducirt werden. Dagegen ist die Möglichkeit vorhanden, dass stark mit organischen Stoffen verunreinigte Wasser ein Destillat geben, welches weniger salpetrige Säure enthält als das ursprüngliche Wasser, weil ein Theil der in Freiheit gesetzten salpetrigen Säure durch die organische Substanz zu Stickoxydul oder Stickstoff reducirt werden kann.

Wägt man die Vor- und Nachtheile der beiden Methoden bei der Auswahl einer derselben gegen einander ab, so ergiebt sich, dass die Preusse-Tiemann'sche Methode im allgemeinen freier von Fehlerquellen ist als die Trommsdorff'sche. Lässt sich jedoch bei einem gefärbten Wasser die Färbung nicht durch die Carbonatfällung beseitigen,

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 427 (1873); 15, 230 (1876).

so bleibt die Destillation mit Essigsäure aus den angeführten Gründen immerhin ein bedenkliches Mittel, weil ja gerade die Anwesenheit von salpetriger Säure das Zeichen dafür ist, dass in einem Wasser noch in Zersetzung befindliche organische, stickstoffhaltige Stoffe zugegen sind. Die Trommsdorff'sche Methode ist in diesem Falle vorzuziehen, vorausgesetzt, dass keine Ferrisalze vorhanden sind.

Methode von Feldhaus-Kubel[1]).

Diese Methode beruht auf der von Péan de Saint-Gilles[2]) zuerst vorgeschlagenen Titration der salpetrigen Säure mit Kaliumpermanganat. Der dem Verfahren zu grunde liegende Oxydationsprocess verläuft nach dem Schema:

$$5\,HNO_2 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4$$
$$= 5\,HNO_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O.$$

Da aber die fast nie fehlenden organischen Substanzen ebenfalls auf Chamäleon einwirken (eine Bestimmung derselben beruht sogar auf dieser Einwirkung), so muss die Methode in der Art ausgeführt werden, dass die organischen Substanzen an der Reaction nicht theilnehmen können. Die erste Bedingung hierzu ist das Einhalten einer zwischen 15 und 22 bis 25° liegenden Temperatur. Ferner darf die Titration nicht in der Weise vorgenommen werden, dass man die Permanganatlösung bis zur Röthung des angesäuerten Wassers zutropfen lässt, weil in der hierzu erforderlichen Zeit die organischen Substanzen einen Theil des Permanganats zersetzen würden. Man verfährt vielmehr in der Art, dass man sofort einen Ueberschuss von Permanganat zum Wasser hinzufügt, darauf ansäuert und das nicht verbrauchte Permanganat schnell durch Eisenoxydullösung, welche man ebenfalls im Ueberschuss zusetzt, entfärbt. Titrirt man nunmehr mit Permanganat bis zur Rothfärbung, so wirkt letzteres nur auf das leichter oxydirbare Eisenoxydul ein.

Man versetzt 100 ccm Wasser mit einem Ueberschuss von $^1/_{100}$-normaler Chamäleonlösung, indem man eine ganze Zahl, 5, 10, 15 oder 20 ccm, allgemein *a* ccm, zufliessen lässt, und säuert mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) an. Alsdann fügt man sofort *b* ccm einer auf die Chamäleonlösung eingestellten Lösung von Ferroammoniumsulfat hinzu. Schliesslich titrirt man mit der Chamäleonlösung bis zur Rothfärbung, wobei man *c* ccm verbraucht.

Nach der obigen Gleichung entsprechen 2 Mol. $KMnO_4$ 5 Mol. HNO_2 oder 2,5 Mol. N_2O_3; in Gewichtstheilen: 314 Thle. $KMnO_4$ ent-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 426 (1862); Journ. f. prakt. Chem. 102, 229 (1867). — [2]) Compt. rend. 46, 624 (1858).

sprechen 189 Thln. N_2O_3 (H = 1). Da eine $\frac{n}{100}$-Chamäleonlösung 0,314 g $KMnO_4$ im Liter enthält, so entspricht 1 ccm derselben 0,00019 g N_2O_3.

Wenn die Chamäleonlösung genau $^1/_{100}$-normal ist und die Eisenlösung derselben genau gleichwerthig ist, so beträgt der Gehalt in 100 ccm Wasser: $(a + c - b)$ 0,00019 g N_2O_3.

Von den beiden Lösungen ist die Eisenlösung die leichter veränderliche. Man muss deshalb deren Titer nach jedem Versuch controliren, was einfach in der Weise geschieht, dass man zu der eben gerötheten Flüssigkeit nochmals *b* ccm Eisenlösung hinzufliessen lässt und feststellt, wieviel Cubikcentimeter Chamäleon bis zur schwachen Röthung verbraucht werden. Findet man hierbei nicht *b*, sondern *d* ccm Chamäleon, so lautet die Formel $(a + c - d)$ 0,00019 g N_2O_3.

Man wendet die Titrirmethode an, wenn 100 ccm des zu prüfenden Wassers mehr als 1 mg N_2O_3 enthalten, und dieselbe giebt auch bei Gegenwart von organischen Substanzen richtige Resultate, wenn man die beschriebene Arbeitsweise befolgt.

Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kommt in natürlichen Wassern in so geringer Menge vor, dass zu ihrer Bestimmung grosse Mengen abgedampft und besondere Vorsichtsmaassregeln befolgt werden müssen. Man verdampft wenigstens 1 bis 2 Liter des mit Salpetersäure stark angesäuerten Wassers in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand vorsichtig, bis eine eintretende Schwärzung die Zerstörung der organischen Substanzen anzeigt. Danach bringt man durch Digeriren mit 10 ccm verdünnter Salpetersäure und nachfolgendes Verdünnen mit etwas Wasser alles Lösliche in Lösung. Durch diese Behandlung werden die der nachfolgenden Fällung der Phosphorsäure so sehr hinderlichen organischen Substanzen vollständig zerstört, sowie auch die ebenfalls störenden Chloride zum grössten Theil in Nitrate verwandelt. Ferner wird die Kieselsäure, welche im gelösten Zustande mit der Phosphorsäure zusammen gefällt würde, unlöslich gemacht, so dass nach dem Abfiltriren des Kohlenstoffs und der Kieselsäure eine zur Fällung der Phosphorsäure geeignete Lösung erhalten wird.

Zu der klaren Lösung fügt man ungefähr dasselbe Volumen Ammoniummolybdatlösung (Bd. I, S. 505), ferner etwas Ammoniumnitrat und lässt die Mischung 10 bis 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur oder in mässiger Wärme stehen. Erweist sich die klare Lösung als frei von Phosphorsäure, so wird der gelbe Niederschlag von Ammoniumphosphormolybdat abfiltrirt, ausgewaschen und in Triammoniumphosphordodekamolybdat übergeführt, wie Bd. I, S. 506 beschrieben wurde. Der Rückstand enthält rund 3,8 Proc. P_2O_5.

Die angegebene Art, den Niederschlag direct zu wägen, ist in diesem Falle bei weitem zweckmässiger als die Umwandlung in Magnesiumpyrophosphat, weil es sich um Bestimmung sehr geringer Mengen von Phosphorsäure handelt und weil die Verbindung ein sehr hohes Moleculargewicht besitzt.

Bestimmung der schwefligen Säure.

Wie schon beim qualitativen Nachweis angeführt wurde, kommt die Prüfung auf schweflige Säure gewöhnlich nur dann in Frage, wenn es sich um Wasser handelt, welches durch Fabrikabwasser verunreinigt wurde. Die Bestimmung geschieht am sichersten in der Form von Baryumsulfat, indem man das angesäuerte Wasser destillirt und im Destillat die schweflige Säure durch Oxydationsmittel in Schwefelsäure überführt.

Zur Destillation benutzt man den Apparat Fig. 74, Bd. I, S. 869. Nachdem man die Luft aus dem Apparate durch Kohlendioxyd verdrängt hat, bringt man in die Retorte 500 ccm Wasser nebst einigen Platinschnitzeln oder dergl. und säuert das Wasser mit Salzsäure an. Als Vorlage dient ein beliebiger Kolben, welcher mit etwa 100 ccm ammoniakalischem (schwefelsäurefreiem!) Wasserstoffsuperoxyd beschickt wird. Man kann auch die gleiche Menge Bromwasser (1 : 4) vorlegen (vergl. Bd. I, S. 519, 520). Den an das Kühlrohr angesetzten gekrümmten Vorstoss lässt man eben in die Flüssigkeit eintauchen. Man destillirt nun unter lebhaftem Sieden etwa drei Viertel des Wassers über und vermeidet, dass bei einem etwaigen Emporsteigen der Vorlageflüssigkeit diese mit Kautschukverbindungen in Berührung kommt, damit nicht durch Oxydation des im Kautschuk enthaltenen Schwefels ein Fehler entsteht. Ueber die Behandlung der Vorlageflüssigkeit sowie die Fällung der gebildeten Schwefelsäure vergl. die citirte Stelle in Bd. I.

Wie zu verfahren ist, wenn das Wasser gleichzeitig schweflige Säure und Schwefelwasserstoff enthält, wurde bei der qualitativen Probe angegeben (S. 99). Die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs selbst siehe beim Artikel Mineralwasser.

Bestimmung von Blei, Kupfer, Zink, Arsen.

Hat die qualitative Analyse des Wassers die Gegenwart eines dieser nur zufällig und in minimaler Menge vorkommenden Metalle erwiesen, so muss zur quantitativen Bestimmung eine grosse Menge Wasser verwandt werden. Man säuert 2 bis 5 Liter desselben mit Salpetersäure an und verdampft bis auf etwa 100 bis 150 ccm, wobei man sich von Zeit zu Zeit von der sauren Reaction überzeugen und eventuell etwas Salpetersäure zufügen muss. Da die minimalen Mengen von Kupfer, Blei oder Zink sich gewichtsanalytisch nach den gewöhnlichen

Verfahren nicht mit Sicherheit bestimmen lassen, so wendet man vortheilhaft die elektrolytische Abscheidung derselben an. Man elektrolysirt die salpetersaure Lösung direct, indem man zur Bleibestimmung die Scheibenelektrode mit dem positiven, und die Schale mit dem negativen Pol verbindet und im übrigen die Bd. I, S. 20 angegebenen Bedingungen einhält.

Zur Kupferbestimmung verbindet man die Scheibe mit dem negativen und die Schale mit dem positiven Pole, damit die geringe Menge Kupfer auf einer möglichst leichten Elektrode niedergeschlagen wird. Das Nähere siehe Bd. I, S. 76, 2. Die Elektrolyse bietet weiter den Vortheil, dass beide Metalle, wenn dieselben zusammen vorkommen sollten, gleichzeitig in salpetersaurer Lösung bestimmt werden können. Man benutzt hierzu am besten die Bd. I, S. 79 abgebildeten Elektroden und verbindet die netzförmige, zur Aufnahme des Bleisuperoxyds mit dem positiven, die Spirale zur Aufnahme des Kupfers mit dem negativen Pole.

Erscheinen die Mengen von Kupfer oder Blei so gering, dass eine gewichtsanalytische Bestimmung voraussichtlich nicht zum Ziele führen wird, so können colorimetrische Verfahren angewandt werden. Die colorimetrische Bestimmung des Bleies beruht auf der sehr empfindlichen Reaction, welche Schwefelwasserstoff in einer alkalischen, stark verdünnten Bleilösung erzeugt. Es wurde schon Bd. I, S. 13 erwähnt, dass diese Reaction schärfer ist als die in saurer Lösung [1]. 0,01 mg Blei erzeugt in 100 ccm Wasser in einer 16 bis 18 cm hohen Schicht noch eine bräunliche Färbung. Die Anwendung dieser Reaction auf die colorimetrische Bleibestimmung in Wasser wird nur durch den Umstand beschränkt, dass man von der Abwesenheit anderer, ähnliche Reactionen erzeugender Metalle (Kupfer, Eisen) vollständig überzeugt sein muss. Von einer vorherigen Abscheidung des Bleies als Sulfat kann eigentlich keine Rede sein; denn in diesem Falle könnte das Metall auch genauer auf gewichtsanalytischem Wege bestimmt werden. In anbetracht der geringen Mengen von Blei, um deren Bestimmung es sich hier handelt, sind auch andere Manipulationen zur Beseitigung störender Metalle kaum angebracht, so dass die Methode nur dann als zuverlässig bezeichnet werden kann, wenn ausser Blei kein anderes schweres Metall zugegen ist.

Die Bestimmung wird in ähnlicher Weise ausgeführt wie die Ammoniakbestimmung S. 113, indem man als Vergleichslösung eine Lösung von 0,16 g Bleinitrat in 1 Liter Wasser benutzt; 1 ccm derselben enthält 0,1 mg Blei. Als Reagentien werden in alle Cylinder gleiche Volumen Natronlauge, welche mit Schwefelwasserstoff keine Färbung erzeugt, und gleiche Volumen Schwefelwasserstoffwasser gegeben.

---

[1]) Vergl. auch V. Lehmann, Hoppe-Seyler's Zeitschr. f. physiol. Chem. 6, 3 (1882).

Die colorimetrische Kupferbestimmung gründet sich auf die Reaction zwischen Ferrocyankalium und Kupfer in saurer Lösung. 0,1 mg Kupfer wird in 100 ccm Lösung durch Ferrocyankalium an der röthlichen, durch die Bildung von Ferrocyankupfer erzeugten Färbung noch deutlich erkannt. Die allein in Frage kommende directe Anwendung der Methode wird nur durch einen Eisengehalt des Wassers unmöglich gemacht. Als Vergleichslösung dient eine Lösung von 1,964 g $CuSO_4 + 5 H_2O$ in 1 Liter Wasser, welche 0,5 mg Cu in 1 ccm enthält. Man säuert das Wasser mit Salzsäure schwach an und verfährt im übrigen ähnlich wie bei der Blei- bezw. Ammoniakbestimmung.

Zink wird am besten in der Form von Sulfid bestimmt. Man verdampft etwa 5 Liter des schwach mit Salzsäure angesäuerten Wassers bis auf etwa 100 ccm, stumpft den grössten Theil der überschüssigen Säure durch Natriumcarbonat ab und versetzt mit Natriumacetatlösung und einigen Tropfen Essigsäure. Das Ausfällen des Zinks mit Schwefelwasserstoff, das Waschen des Schwefelzinks und das Glühen entweder im Wasserstoffstrome oder an der Luft wurde Bd. I, S. 331 beschrieben.

Zur Arsenbestimmung verdampft man 5 Liter Wasser auf Zusatz von Natriumcarbonat auf ein geringes Volumen, bringt die Lösung und den entstandenen Niederschlag mit Hülfe von concentrirter Salzsäure in den Siedekolben des Apparates, Fig. 8, Bd. I, S. 129, fügt Eisendoppelsalz hinzu und destillirt das Arsen als Trichlorid ab, welches im Destillate als Arsensulfür gefällt wird. Alles Nähere siehe im ersten Bande an der citirten Stelle.

Bestimmung der organischen Substanzen.

Es muss von vornherein darauf aufmerksam gemacht werden, dass eine eigentliche Bestimmung im gewöhnlichen Sinne des Wortes, d. h. die Ermittelung der Gewichtsmenge organischer Substanz, in einem bestimmten Volumen Wasser bislang nicht möglich ist. Die verschiedenen Methoden beschränken sich darauf, entweder die Menge von Kaliumpermanganat zu ermitteln, welche von den organischen Substanzen reducirt wird, wobei der Kohlenstoff und Wasserstoff derselben zu Kohlendioxyd und Wasser oxydirt, eventuell vorhandener Stickstoff als solcher frei wird, oder aber den Kohlenstoff bezw. den Stickstoff der organischen Substanzen quantitativ zu bestimmen. Aus den auf diese Weise gewonnenen Zahlen lässt sich jedoch in anbetracht der grossen Verschiedenheit in der Zusammensetzung der organischen Substanzen ein Rückschluss auf die Gewichtsmengen derselben nicht machen. Das am meisten angewandte Verfahren ist die

Methode von Kubel, bei welcher man die Menge von Kaliumpermanganat bestimmt, die in dem mit Schwefelsäure versetzten Wasser

bei 10 Minuten langem Sieden reducirt wird. Aus derselben lässt sich die Sauerstoffmenge berechnen, welche zur Oxydation der organischen Substanzen verbraucht wurde; beide Arten der Darstellung des Resultats sind gebräuchlich.

Zur Darstellung einer Permanganatlösung von bekanntem Gehalte geht man von der reinen Oxalsäure aus (vergl. Bd. I, S. 452). Man löst 0,625 g reine krystallisirte Oxalsäure in 1 Liter destillirtem Wasser auf. Diese Lösung ist $^1/_{100}$-normal und enthält in 1 ccm 0,000625 g $C_2H_2O_4 + 2H_2O$, welche 0,000314 g $KMnO_4$ oder 0,000079 g Sauerstoff entsprechen (H = 1).

Die Chamäleonlösung wird ein wenig stärker als $^1/_{100}$-normal gemacht, weil eine so verdünnte Lösung wenig haltbar ist und man den Titer derselben häufig durch die Oxalsäure controliren muss. Man löst 0,32 bis 0,35 g $KMnO_4$ (genau $^1/_{100}$-normal wäre 0,314 g) in 1 Liter Wasser auf und bestimmt den Titer auf folgende Weise. 100 ccm destillirtes Wasser werden in einem etwa 300 ccm fassenden Kolben mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. : 3 Vol.) versetzt und zum Sieden erhitzt. Alsdann giebt man aus der Bürette 3 oder 4 ccm Chamäleonlösung hinzu, kocht 10 Minuten, nimmt den Kolben vom Feuer und fügt 10 ccm der $\frac{n}{100}$-Oxalsäure hinzu. Die hierdurch entfärbte Flüssigkeit wird schliesslich mit Chamäleon bis zur schwachen Röthung titrirt. Das Gesammtvolumen n des verbrauchten Chamäleons enthält, nach der oben angegebenen Stärke der Oxalsäure, demnach 0,00314 g $KMnO_4$, entsprechend rund 0,0008 g O, woraus sich der Wirkungswerth eines Cubikcentimeters Chamäleon ergiebt zu

$$1 \text{ ccm} = \frac{0{,}00314}{n} \text{ g } KMnO_4 = \frac{0{,}0008}{n} \text{ g O}.$$

Die Titerstellung des Chamäleons muss in der beschriebenen Weise ausgeführt werden, damit dieselbe möglichst mit der eigentlichen Bestimmung der organischen Substanzen übereinstimmt. Zu letzterer verfährt man folgendermaassen: Man versetzt 100 ccm des zu prüfenden Wassers in einem Kolben (wie oben) mit 5 ccm Schwefelsäure und darauf mit so viel Chamäleonlösung, dass die Lösung stark roth gefärbt erscheint, und kocht 10 Minuten lang, wobei die Flüssigkeit nicht vollständig entfärbt werden darf. Darauf wird das überschüssige Permanganat durch eine gemessene Menge Oxalsäure zerstört, wozu in der Regel, wie vorhin bei der Titerstellung, 10 ccm $\frac{n}{100}$-Oxalsäure genügen. Endlich wird mit Chamäleon bis zur Röthung titrirt und das Gesammtvolumen (N) der verbrauchten Chamäleonlösung abgelesen.

Berechnung. Zieht man von dem Gesammtvolumen Chamäleon N das durch die 10 ccm Oxalsäure verbrauchte Volumen n ab, so entspricht die Differenz $N - n$ dem Volumen Chamäleon, welches durch

die organischen Substanzen zerstört wurde. Die in 100 ccm Wasser enthaltenen organischen Substanzen werden daher durch

$$(N - n)\,\frac{0{,}00314}{n}\ \text{g}\ KMnO_4,$$

oder durch

$$(N - n)\,\frac{0{,}0008}{n}\ \text{g Sauerstoff}$$

oxydirt. Je nachdem man das Analysenresultat auf 1 Liter Wasser oder auf 100 000 Thle. bezieht, hat man diese Zahlen mit 10 oder mit 1000 zu multipliciren.

Bei der vorstehenden Rechnung wurde angenommen, dass die Oxydation der organischen Substanz durch das Permanganat glatt verläuft, dass also nach dem Kochen der reducirte Theil des Permanganats sich als Manganoxydulsalz in Lösung befindet. Dies ist indess nicht immer der Fall, sondern die Reduction eines Theiles des Permanganats durch die organischen Substanzen geht oft nur bis zur Bildung von höheren Manganoxyden, welche sich durch einen braunrothen Niederschlag in der Flüssigkeit zu erkennen giebt, die bekannte Erscheinung, welche bei der Titration von Eisenoxydul mit Permanganat eintritt, wenn es an Schwefelsäure fehlt. Diese unvollständige Reduction giebt jedoch keinen Anlass zu einem Fehler, wenn die Menge der zugefügten Oxalsäure so gross ist, dass das gebildete Manganoxyd wieder reducirt wird. Nimmt man, um den Vorgang durch Gleichungen veranschaulichen zu können, an, die organische Substanz sei eine organische Säure, z. B. Oxalsäure, so stellt die Gleichung (I) die Reaction dar, wenn dieselbe glatt verläuft:

$$Mn_2O_7 + 5\,C_2H_2O_4 = 2\,MnO + 10\,CO_2 + 5\,H_2O \quad . \quad . \quad (I)$$

Die Gleichung (II) ist das Schema für den Fall, dass die Reduction des Permanganats nur bis zur Bildung von Manganoxyd fortschreitet:

$$Mn_2O_7 + 4\,C_2H_2O_4 = Mn_2O_3 + 8\,CO_2 + 4\,H_2O \quad . \quad . \quad (II)$$

Dieselbe Menge organische Substanz (hier durch Oxalsäure repräsentirt) zerstört also in diesem Falle eine grössere Menge Permanganat als bei (I). Die nun zuzusetzenden 10 ccm $\frac{n}{100}$-Oxalsäure würden weniger restirendes Permanganat vorfinden, es bliebe eine grössere Menge $\frac{n}{100}$-Oxalsäure unzersetzt, welche folglich eine grössere Menge $\frac{n}{100}$-Chamäleon erfordern würde, mit anderen Worten, man würde zu viel organische Substanz finden.

Dieser Fehler wird jedoch, wie angedeutet, durch den Ueberschuss von $\frac{n}{100}$-Oxalsäure vermieden, weil ein Theil der letzteren dazu dient,

das nach Gleichung (II) gebildete Mn_2O_3 zu reduciren. Diese Reduction erfolgt nach Schema (III):

$$Mn_2O_3 + \left(\frac{n}{100}\text{-}\right) C_2H_2O_4 = 2\,MnO + 2\,CO_2 + H_2O \quad . \; . \; (III)$$

Stellt man die Gleichung (III) mit Gleichung (II) zusammen, so ergiebt sich, dass nach der Reduction des Mn_2O_3 durch die überschüssige $\frac{n}{100}$-Oxalsäure die Flüssigkeit genau so zusammengesetzt ist, wie sie es beim glatten Verlauf der Reduction nach Gleichung (I) sein würde, d. h. die durch $\frac{n}{100}$-Chamäleon zurückzutitrirende Menge Oxalsäure entspricht einem Ueberschuss von Permanganat, wie er beim glatten Verlauf der Reaction nach Schema (I) bleiben würde.

Was die erwähnte nothwendige Einhaltung gleichartiger Versuchsbedingungen betrifft, so ist noch zu empfehlen, dass man stark mit organischen Substanzen verunreinigte Wasser vorher verdünnt. Man misst z. B. 20 ccm eines Schmutzwassers ab, verdünnt dieselben mit destillirtem Wasser auf 100 ccm und verfährt wie angegeben. Soll dasselbe Wasser, nachdem es einem Reinigungsprocesse unterworfen worden, von neuem auf organische Substanzen geprüft werden, so muss die Probe in demselben Verhältnisse verdünnt werden, wie beim Versuch vor der Reinigung.

Die Besprechung anderer Fehlerquellen erfolgt nach der im Nachstehenden beschriebenen Modification der Kubel'schen Methode.

Methode von F. Schulze.

Dieselbe unterscheidet sich von der vorhergehenden Methode dadurch, dass die Oxydation der organischen Substanzen mit Permanganat in alkalischer Lösung vollzogen wird; die Rücktitrirung geschieht wie bei Kubel in saurer Lösung.

Man versetzt 100 ccm Wasser zunächst mit $^1/_2$ ccm Natronlauge (1 : 2) und darauf mit 10 ccm Chamäleonlösung (S. 156). Bei stark verunreinigten Wassern fügt man 15 ccm der letzteren hinzu, allgemein so viel, dass nach dem nun folgenden 10 Minuten langen Sieden die Flüssigkeit noch deutlich roth gefärbt ist. Nachdem man bis auf 50 bis 60^0 hat erkalten lassen, säuert man mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (S. 156) an und fügt 10 ccm $\frac{n}{100}$-Oxalsäure hinzu. Sobald die Flüssigkeit vollständig entfärbt ist, was durch Bewegen und gelindes Erhitzen beschleunigt werden kann, titrirt man mit $\frac{n}{100}$-Chamäleon zurück, bis ein Tropfen desselben eine wenigstens fünf Minuten andauernde schwache Röthung erzeugt. Die Berechnung des Resultats ist dieselbe wie S. 156.

Wie ersichtlich, hat die Kubel'sche Methode vor derjenigen von Schulze den Vorzug der grösseren Einfachheit. Letztere giebt indess etwas höhere Werthe, und da die Oxydation der organischen Substanzen durch Permanganat überhaupt nicht vollständig erfolgt, so wird diejenige Methode die genauere sein, welche die höheren Zahlen liefert. Die Unterschiede sind jedoch nach den vergleichenden Bestimmungen von Tiemann u. A. so gering, dass man in der Regel die einfachere Kubel'sche Methode vorzieht. Beide Methoden geben, wenn die vorgeschriebenen Bedingungen genau eingehalten werden, unter sich übereinstimmende Zahlen, und nur auf diese kommt es bei dieser Bestimmung, welche keine absolute ist, an.

Es sind schliesslich noch die Einflüsse zu erörtern, welche die gewöhnlich im Wasser vorkommenden unorganischen Körper auf das Resultat haben können.

Der Gehalt an Eisenoxydul ist in den meisten Wassern so gering, dass er keinen erheblichen Einfluss auf das Resultat ausübt. Kommt Eisenoxydul in grösserer Menge vor, wie in Stahlwassern und Grundwassern gewisser Gegenden, so kann man den grössten Theil desselben dadurch zur Abscheidung bringen, dass man das Wasser in einer zum Theil mit Luft gefüllten Flasche einige Zeit unter zeitweiligem Umschütteln stehen lässt, wodurch das als Ferrohydrocarbonat gelöste Eisen sich in Form von Eisenhydroxyd absetzt, so dass nur Spuren von Eisen in Lösung bleiben. Untersucht man aber ein solches, das gesammte Eisen noch in Lösung enthaltende Wasser nach der Permanganatmethode auf organische Substanzen, so wird das Resultat natürlich zu hoch ausfallen. Man kann in diesem Falle das Eisen gesondert bestimmen, indem man das angesäuerte Wasser mit Permanganat in der Kälte titrirt, wobei die organischen Substanzen, welche meist nur in der Wärme reducirend wirken, unzersetzt bleiben. Eine zweite Titration nach Kubel in der Siedehitze giebt den Gehalt an organischer Substanz plus Eisen, und durch Differenzbestimmung erhält man die Menge von organischer Substanz.

Wie salpetrige Säure auf Kaliumpermanganat einwirkt, wurde S. 151 erörtert. Wurde dieselbe in nennenswerther Menge gefunden, so ist, nach S. 152, für jeden Theil salpetrige Säure, N_2O_3, $\frac{314}{189}$ oder 1,66 Thle. $KMnO_4$ von dem nach Kubel oder Schulze gefundenen Resultate abzuziehen.

Ammoniumsalze wirken nur in grösserer Menge entfärbend auf verdünnte Permanganatlösung ein. 1 mg Ammoniak in 100 Thln. Wasser übt nach den Versuchen von C. Preusse und F. Tiemann [1]) keine reducirende Wirkung aus, und diese Ammoniakmenge findet sich nur sehr selten in stark verunreinigtem Wasser.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 12, 1906 (1879).

Der von anderer Seite[1]) gefundene störende Einfluss von Chloriden auf die Resultate der Kubel'schen Methode wurde von Walter-Gärtner untersucht. Diese Autoren fanden, dass die Resultate durch den gewöhnlich vorkommenden Chlornatriumgehalt der Wasser nicht beeinträchtigt werden; gleichwohl rathen dieselben, bei Gegenwart grösserer Mengen von Chloriden, z. B. in Soolquellen, die Schulze'sche Methode zur Bestimmung der organischen Substanzen zu benutzen.

Bezüglich der Schlüsse, welche aus den Resultaten des Chamäleonverfahrens zu ziehen sind, ist im Anschluss an das eingangs dieses Artikels (S. 155) Gesagte noch zu erwähnen, dass die Oxydation durch Permanganat sich sowohl auf die im Wasser vorhandenen nicht flüchtigen als auch auf die flüchtigen organischen Substanzen erstreckt. Eine vollständige Oxydation findet aber weder in saurer noch in alkalischer Flüssigkeit statt; dieselbe ist vollständiger bei 10 Minuten langem Kochen als bei fünf Minuten langem, und scheint durch längeres Kochen nicht erheblich gesteigert zu werden. Zur Erzielung vergleichbarer Zahlen ist daher eine Kochdauer von 10 Minuten am zweckmässigsten. Die mehr oder minder grosse Vollständigkeit, mit welcher die organischen Substanzen oxydirt werden, hängt von der Natur derselben ab; so scheinen die Producte der Fäulniss stärker zu reduciren, als die organischen Stoffe vor der Fäulniss.

Die genannten Punkte zeigen zur Genüge, dass das Permanganatverfahren keinen Anspruch auf eine quantitative analytische Methode machen kann, dass die Resultate desselben vielmehr nur im allgemeinen einen zahlenmässigen Ausdruck für die unbestimmte Angabe, ein Wasser enthält viel oder wenig organische Substanz, bedeuten. Zur Einstellung in eine Gesammtanalyse des Wassers sind die Zahlen demnach nicht geeignet, und es ist gleichgültig, ob man die durch die Resultate ausgedrückte Oxydirbarkeit des Wassers durch die Gewichtsmenge des verbrauchten Permanganats oder durch die daraus zu berechnende Menge an verbrauchtem Sauerstoff ausdrückt. Dennoch bleibt die Bestimmung ein wichtiger Factor zur Beurtheilung der Wasser vom hygienischen Standpunkte.

Bestimmung des Kohlenstoffs der nicht oder schwer flüchtigen organischen Substanzen des Wassers.

Dass Kohlenstoff durch Erhitzen mit Chromsäure und Schwefelsäure vollständig in Kohlendioxyd übergeführt werden kann, wurde Bd. I, S. 529 bei der Eisenanalyse gezeigt. An der Anwendung dieses Verfahrens auf Bestimmung des Kohlenstoffs in organischen Substanzen

[1]) L. van Itallie, Arch. d. Pharm. [3] 27, 1009; Siedler, Apotheker-Ztg. 7, 185.

und speciell in denen des Wassers sind E. Wolff, P. Degener, Märcker[1]) und A. Herzfeld[2]) betheiligt.

Das Verfahren besteht in grossen Zügen darin, die organischen Substanzen durch Abdampfen des Wassers auf ein geringes Volumen zu concentriren, diesen Rest mit Chromsäure und Schwefelsäure zu erhitzen und das hierdurch gebildete Kohlendioxyd in Kalilauge aufzufangen und zu wägen. Die Bestimmung erstreckt sich also nur auf die beim Verdampfen mit den Wasserdämpfen nicht flüchtigen organischen Substanzen. Will man die dabei sich verflüchtigenden Substanzen mit berücksichtigen, so muss man das Wasser im Destillirapparate verdampfen und das Destillat nach der Chamäleonmethode (S. 155) untersuchen.

Nach Tiemann-Walter-Gärtner verfährt man in folgender Weise. Man stellt einen Destillirapparat zusammen, bestehend aus einer mit Glasstöpsel versehenen Retorte, deren ausgezogener und umgebogener Hals mittelst eines gut ausgewaschenen Korkes mit einem Liebig'schen Kühler verbunden wird. Die Retorte muss so gross sein, dass die zu destillirende Wassermenge dieselbe nur bis zu zwei Dritteln anfüllt. Wie Preusse und Tiemann gefunden haben, gehen flüchtige organische Substanzen sowohl mit den Wasserdämpfen des neutralen als auch des angesäuerten und des alkalisch gemachten Wassers über. Für den vorliegenden Zweck ist es zur Herstellung gleichartiger Versuchsbedingungen am besten, das neutral reagirende Wasser zu destilliren. Alkalisch reagirende Wasser müssen daher mit Kohlendioxyd gesättigt, sauer reagirende genau mit Natriumcarbonat neutralisirt werden. Man bringt nun 500 bis 1000 ccm des neutralen Wassers in die gut gereinigte Retorte und destillirt über der freien Flamme eines starken Brenners 250 bezw. 700 ccm über.

Die zuerst übergehenden 100 ccm des Destillates werden aufgefangen und nach Kubel (S. 155) auf organische Substanzen untersucht. Finden sich solche vor, so werden die nächsten 100 ccm in derselben Weise geprüft. Auf diese Weise stellt man einen eventuellen Gehalt der in neutraler Lösung flüchtigen organischen Stoffe des Wassers fest. Das in der Retorte zurückbleibende Wasser wird unter Abhaltung des atmosphärischen Staubes in einer Glas- oder Platinschale bis auf etwa 15 ccm verdampft.

Zur Oxydation der in diesem Abdampfreste enthaltenen organischen Substanzen dient der Apparat Fig. 45 (a. f. S.). *A* ist der 250 bis 300 ccm fassende Zersetzungskolben, durch dessen Kautschukstopfen das Thermometer *a*, das bis nahe zum Boden reichende Rohr des Hahntrichters *b* und das Kühlrohr des Liebig'schen Kühlers *B* geführt

---

[1]) Zeitschr. d. Vereins f. d. Rübenzucker-Ind. des Deutsch. Reiches **32**, 62 (1882) und **34**, Beilage zum Augustheft (1884). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **19**, 2618 (1886).

sind; letzteres ragt nicht unter dem Stopfen hervor. Zur vollständigen Absorption der durch den Kühler nicht verdichteten Wasserdämpfe sind die Chlorcalciumröhren *C* und *E* eingeschaltet, während das U-Rohr *D* mit grob gepulvertem metallischem Antimon zum Zurückhalten von freiem Chlor beschickt ist (s. weiter unten). An den zur Absorption und Wägung des Kohlendioxyds bestimmten Kaliapparat *F* schliesst sich das Schutzrohr *d*, welches im oberen Theile mit Chlorcalcium, im unteren Theile mit Kalistückchen gefüllt ist und dessen untere Oeffnung während der Zersetzung frei bleibt. Soll schliesslich

zur vollständigen Ueberführung des Kohlendioxyds in den Apparat *F* Luft durch den Apparat gesogen werden, so wird zwischen den Aspirator und das Schutzrohr *d* noch die mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche *e* eingeschaltet. Die Reinigung der durchzusaugenden Luft von Kohlendioxyd wird durch den Kaliapparat *c* bewirkt.

Wie in allen Fällen, wo das Trocknen von zu wägendem Kohlendioxyd durch Chlorcalcium bewirkt wird, muss letzteres neutral sein; man leitet daher durch die Röhren *C* und *E* zunächst einen Strom von trockenem Kohlendioxyd, um etwa vorhandenes Calciumhydroxyd zu

sättigen, und verdrängt das überschüssige Gas durch einen trockenen Luftstrom. Die Kaliapparate *F* und *e* sind mit Lauge vom spec. Gewicht 1,3 gefüllt; der Apparat *F* enthält ausserdem ein gerades, mit Kalistückchen gefülltes Rohr. Der Apparat kann auch in einzelnen Stücken gemäss dem in Bd. I, S. 530, Fig. 47 abgebildeten, welcher zu ähnlichem Zwecke dient, modificirt werden.

Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, bringt man den Abdampfrückstand aus der Schale in den Kolben *A*, spült die Retorte und die Schale zusammen mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 3) aus und giesst letztere ebenfalls in den Kolben. Das dadurch aus den Carbonaten ausgetriebene Kohlendioxyd wird durch Erwärmen der Flüssigkeit auf etwa 50° und Durchsaugen von Luft vollständig aus dem Kolben entfernt, wobei ein Entweichen etwa vorhandener leicht flüchtiger organischer Säuren nicht zu befürchten ist. Man lässt erkalten, bringt 10 g fein gepulvertes Kaliumbichromat in den Kolben und schaltet denselben in den Apparat ein. Alsdann bringt man 50 bis 60 ccm eines Gemisches aus 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure und 2 Vol. Wasser in den Kugeltrichter *b*, verbindet letzteren mit dem Kaliapparate *c* und lässt die Säure langsam in den Kolben fliessen. Man hält nun die Temperatur des Kolbeninhaltes während einer halben Stunde auf 50 bis 55°, bringt während der zweiten halben Stunde allmählich ins Sieden und unterhält dasselbe 5 bis 10 Minuten lang. Längeres Erhitzen ist, wie weiter unten gezeigt wird, unzweckmässig.

Danach unterbricht man das Erhitzen, verbindet *d* mit *e* und saugt 10 Minuten lang einen Luftstrom durch den Apparat. Schliesslich wird die Gewichtszunahme des Kaliapparates *F*, nachdem man denselben etwa 20 Minuten lang im Wagekasten hat stehen gelassen (vergl. Bd. I, S. 532), bestimmt.

Der Kohlenstoffgehalt der in der angewandten Wassermenge enthaltenen nicht flüchtigen organischen Substanzen wird gefunden, indem man das Gewicht des Kohlendioxyds mit 0,273 multiplicirt.

Bemerkungen zu vorstehender Methode.

Wenn auch das Chromschwefelsäure-Verfahren gestattet, den einen Bestandtheil der organischen Substanzen, den Kohlenstoff, mit nahezu theoretischer Genauigkeit zu bestimmen, so lässt sich doch wegen des sehr wechselnden Kohlenstoffgehaltes der organischen Verbindungen eine quantitative Bestimmung der letzteren ebenso wenig erreichen, wie durch die Chamäleonmethode. Es lohnt sich deshalb auch nicht, die Genauigkeit der Kohlensäurebestimmung durch länger fortgesetztes Erhitzen zu erhöhen. Hält man die angegebene Zeit ein, so werden bei den meisten organischen Körpern immer über 90 Proc. ihres Kohlenstoffs gefunden. Zu niedrige Werthe geben nur die gesättigten

einbasischen Säuren der aliphatischen Reihe und manche Amidoderivate derselben. Chloride und Nitrate wirken nicht schädlich, wie aus Tiemann-Gärtner's Versuchen hervorgeht.

Es ist aber unerlässlich, das von A. Herzfeld zuerst benutzte Antimonrohr *D* zur Absorption des aus den Chloriden entwickelten freien Chlors in den Apparat einzuschalten. Um dem Antimon nach wiederholtem Gebrauch die metallische Oberfläche wiederzugeben, behandelt man dasselbe kurze Zeit mit einem Gemisch von 1 Thl. Salpetersäure (spec. Gewicht 1,2) und 4 Thln. Salzsäure (spec. Gewicht 1,10), wäscht mit Salzsäure und trocknet rasch. Es ist wichtig, das Antimonrohr zwischen die zwei Chlorcalciumröhren einzuschalten, damit das nach wiederholtem Gebrauch vorhandene Antimontrichlorid beim Oeffnen des Apparates kein Wasser aus der Luft anziehen kann; das feucht gewordene Trichlorid würde sonst Salzsäure abgeben und eine Gewichtsvermehrung des Kaliapparates veranlassen.

Bestimmung des in den organischen Substanzen des Wassers enthaltenen Stickstoffs.

Die im Vorhergehenden beschriebenen Methoden zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser gründen sich entweder auf die Oxydirbarkeit der organischen Substanzen durch Permanganat oder auf die quantitative Ermittelung des organischen Kohlenstoffs. Da aber die meisten dieser Verunreinigungen, und namentlich die Fäulnissproducte, auf deren Erkennung es hauptsächlich bei der Beurtheilung der Wasser ankommt, auch Stickstoff enthalten, so sind auch Methoden aufgestellt worden, welche auf der Bestimmung des Stickstoffs beruhen.

Der Stickstoff kann im Wasser, abgesehen von der in der gelösten Luft enthaltenen, hier nicht in Frage kommenden Menge, in drei verschiedenen Formen enthalten sein: als Albuminoidstickstoff, als Ammoniak- und als Nitrat- bezw. Nitritstickstoff.

Wie Ammoniak, Salpetersäure und salpetrige Säure bestimmt werden, wurde S. 113, 132, 147 erörtert; in welcher Weise diese unorganischen Stickstoffverbindungen bei der Bestimmung des organischen Stickstoffs zu berücksichtigen sind, wird bei den einzelnen Methoden gezeigt werden.

Das bequemste und für die meisten Fälle ausreichende Verfahren ist das von Wanklyn, Chapman und Smith, welches sich auf die Eigenschaft der stickstoffhaltigen Substanzen gründet, durch Erhitzen mit einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung ihren Stickstoff in Form von Ammoniak abzuspalten. Ueber die Vollständigkeit dieser Zersetzung siehe weiter unten.

Da bei dieser Methode der organische Stickstoff in Form von Ammoniak ermittelt wird, so muss etwa schon im Wasser vorgebildetes Ammoniak zunächst durch Destillation entfernt werden. Die Bestim-

mung des letzteren nach der Methode von **Miller** (S. 119) kann also mit der Bestimmung des Albuminoidstickstoffs verbunden werden.

Man destillirt aus der sorgfältig gereinigten Retorte des S. 161 beschriebenen Destillirapparates 500 ccm Wasser auf Zusatz von 3 ccm ammoniakfreier Natriumcarbonatlösung so schnell wie möglich ab und verfährt im übrigen zum Auffangen und zur colorimetrischen Bestimmung des Ammoniaks, wie S. 119 beschrieben wurde.

Nachdem alles Ammoniak übergegangen ist, unterbricht man die Destillation und giesst durch den Tubus der Retorte unter Umschwenken 50 ccm einer stark alkalischen Kaliummanganatlösung, welche auf folgende Weise bereitet wird.

Man löst 200 g reines Kaliumhydroxyd und 8 g Kaliumpermanganat in 1 Liter destillirtem Wasser auf und destillirt die Lösung in einer grossen Retorte, bis 200 oder 250 ccm Wasser und mit diesem etwa vorhandenes Ammoniak, bezw. das Ammoniak von stickstoffhaltigen organischen Substanzen, übergegangen ist. Die concentrirte Lösung wird an einem vor Ammoniakdämpfen geschützten Orte erkalten gelassen, mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser zu 1 Liter aufgefüllt und in gut verschlossenen Flaschen aufbewahrt.

Das mit der alkalischen Manganatlösung versetzte Wasser wird nun von neuem destillirt. Vom Destillate werden zunächst 100 ccm und danach 50 ccm in den S. 119 beschriebenen Glascylindern aufgefangen und, wie daselbst angegeben, colorimetrisch geprüft. Sollten, was selten der Fall ist, die 50 ccm noch bestimmbare Mengen Ammoniak enthalten, so destillirt man weitere 50 ccm ab.

Der auf diese Weise bestimmte Albuminoidstickstoff wird als Albuminoidammoniak in Gramm pro 1000 bezw. 100 000 ccm Wasser aufgeführt.

Der Werth des Verfahrens liegt hauptsächlich in seiner Einfachheit und leichten Ausführbarkeit. Beurtheilt man dasselbe nach seiner quantitativen Bedeutung, so ist zu erwägen, dass die Methode, ihrer Bestimmung gemäss, nicht sämmtliche, sondern nur stickstoffhaltige Körper anzeigt. Von letzteren können bei der vorausgehenden Destillation leicht flüchtige Bestandtheile verloren gehen. Der Stickstoff der an der Reaction theilnehmenden Substanzen, sofern dieselben Zersetzungsproducte von Proteïnsubstanzen sind, wird nach den Versuchen von **C. Preusse** und **Tiemann**[1]) ziemlich vollständig in Ammoniak übergeführt. Einen Schluss auf die absolute Menge der stickstoffhaltigen Substanzen eines Wassers zu ziehen, ist aber, in anbetracht des verschiedenen Stickstoffgehaltes derselben, ebenso unmöglich, wie beim Chromschwefelsäure-Verfahren die Berechnung der organischen Substanz aus dem gefundenen Kohlenstoff.

Bei Ausführung des Verfahrens kann nicht zu viel Sorgfalt darauf

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges 12, 1906 (1879).

verwendet werden, Glasgefässe und Reagentien zu benutzen, welche gänzlich frei von Ammoniak sind. Es empfiehlt sich deshalb, Controlversuche mit ammoniakfreiem destillirtem Wasser anzustellen, falls es sich um Bestimmung sehr geringer Mengen von stickstoffhaltigen Substanzen handelt.

Die Methode von Kjeldahl zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen, über welche Ausführliches im Capitel Stickstoff nachzulesen ist, wird nach Walter-Gärtner in der von Ulsch [1]) angegebenen Modification zur Bestimmung des Gesammtstickstoffs der organischen Substanzen und des Ammoniaks im Wasser benutzt.

Ueber das Verfahren im allgemeinen ist Folgendes vorauszuschicken. Dasselbe bezweckt zunächst, den organischen Stickstoff durch längeres Erhitzen der organischen Substanz mit concentrirter Schwefelsäure in Ammoniak bezw. Ammoniumsulfat überzuführen. Nach beendigter Reaction wird alsdann das Ammoniak durch Erhitzen der mit Alkali übersättigten Flüssigkeit ausgetrieben und in titrirter Säure aufgefangen. Da hier in saurer Lösung gekocht wird, so wird also das vorhandene freie oder an Säure gebundene Ammoniak mit bestimmt. Was den Nitratstickstoff anlangt, so ist die Methode später so ausgebildet worden, dass auch dieser mittelst gewisser Zusätze in Ammoniak übergeführt werden kann, so dass also der Gesammtstickstoff in einer Operation bestimmt werden kann.

Bei der Anwendung der Methode auf die Wasseranalyse empfiehlt es sich, den Ammoniakstickstoff mit zu bestimmen, zu welchem Zwecke man die Wasserproben gleich bei der Entnahme mit Schwefelsäure ansäuert. Hierdurch werden sowohl freies Ammoniak, als auch flüchtige stickstoffhaltige Basen gebunden und Fermentationsprocesse verhindert, so dass sämmtlicher in diesen Körpern enthaltene Stickstoff zur Bestimmung gelangt. Der Nitratstickstoff wird in Gegenwart der organischen Substanzen, da dieselben wie die oben erwähnten Zusätze wirken, ebenfalls zum Theil in Ammoniak verwandelt. Derselbe kann sogar, nach Proskauer und Zülzer [2]), vollständig mit bestimmt werden, wenn der Nitratgehalt in Schmutzwassern, also in Wassern, welche reich an stickstoffhaltigen organischen Substanzen sind, 50 Thle. in 100 000 Thln. Wasser nicht übersteigt und die Salpetersäure vor dem Eindampfen des Wassers durch eine lebhafte Wasserstoffentwicklung zu Ammoniak reducirt wird. Walter-Gärtner halten indess die quantitative Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak, zumal in stark schäumenden, verdünnten Lösungen, für unsicher, und da überdies in vielen Fällen die getrennte Ermittelung des organischen und Ammoniakstickstoffs einerseits und des Nitratstickstoffs anderseits von Interesse ist, so ziehen diese Autoren die Entfernung der Salpeter-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 579 (1886). — [2]) Zeitschr. f. Hygiene 7, 216 (1889).

säure vor, wie sich aus der nachstehenden Beschreibung der Methode ergiebt.

Ausführung der Methode. 300 bis 500 ccm Wasser werden auf Zusatz von 5 bis 10 ccm verdünnter Schwefelsäure in einem Kolben von etwa dem doppelten Rauminhalte durch lebhaftes Kochen auf etwa 100 ccm eingeengt. Den Rest bringt man ohne Verlust in einen etwa 300 ccm fassenden Rundkolben aus starkem Kaliglas, welcher zu dem Destillirapparate Fig. 43 (S. 140) passt, fügt, falls das Wasser mehr als Spuren von Nitrat enthält, 30 ccm einer gesättigten Lösung von schwefliger Säure und nach fünf Minuten einige Tropfen Eisenchloridlösung hinzu und erwärmt etwa 20 Minuten lang im Dampfbade. Die Salpetersäure wird durch die schweflige Säure zu salpetriger Säure reducirt, welche sich mit dem durch die Reduction des Eisenchlorids durch schweflige Säure gebildeten Eisenchlorür zu Stickoxyd umsetzt und als solches entweicht.

Darauf erhitzt man von neuem zum Sieden und dampft bis zur Syrupsconsistenz ein. Man giebt nun 20 ccm eines aus Schwefelsäure und Phosphorpentoxyd bestehenden Säuregemisches [1]) hinzu, ferner 0,05 g Kupferoxyd (oder 0,12 g wasserfreies Kupfersulfat) und fünf Tropfen einer 4 proc. Platinchloridlösung [2]). In den Hals des schräg auf ein Drahtnetz gestellten Kolbens hängt man eine gestielte Glaskugel oder ein unten zugeschmolzenes Glastrichterchen und erhitzt ganz allmählich zum Sieden. Sobald die Dämpfe von Schwefelsäure erscheinen, regelt man das Erhitzen derart, dass die schweren Säuredämpfe sich an den kühleren Theilen des Kolbenhalses condensiren und dabei die an der Glaswand haftenden Kohletheilchen herunter spülen. Das Erhitzen wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit rein grün geworden ist, was ein bis zwei Stunden dauert. Nach dem Erkalten lässt man in dünnem Strahl 80 ccm ausgekochtes destillirtes Wasser hinzufliessen, bringt die ausgeschiedenen Salze in Lösung und giebt einige Zinkschnitzel hinzu, um beim nachfolgenden Kochen ein Stossen der Flüssigkeit zu vermeiden. Darauf übersättigt man mit 100 ccm einer durch Auskochen von Ammoniak befreiten Natronlauge (spec. Gew. 1,36), verbindet den Kolben sofort mit dem Destillirapparat Fig. 43, S. 140 und destillirt etwa die Hälfte des Kolbeninhaltes ab, wobei man das Destillat in einem gemessenen Volumen $\frac{n}{10}$- (oder $\frac{n}{20}$-) Schwefelsäure auffängt (vergl. S. 139). Der Ueberschuss an Säure wird mit $\frac{n}{10}$-

[1]) 200 g käufliches, pulveriges Phorphorpentoxyd werden in so viel reine concentrirte, ammoniakfreie Schwefelsäure eingetragen, dass das Ganze 1 Liter ausmacht. — [2]) Nach dem Vorschlage von Ulsch (loc. cit.). Es ist nicht zu empfehlen, mehr Platinchlorid als vorgeschrieben anzuwenden und die Temperatur rasch zu steigern, weil bei einer zu stürmischen Oxydation Verluste an Stickstoff eintreten können.

$\left(\text{oder } \frac{n}{20}\text{-}\right)$ Natronlauge zurücktitrirt. Multiplicirt man die Differenz zwischen dem vorgelegten Volumen $\frac{n}{10}$-Säure und dem verbrauchten Volumen $\frac{n}{10}$-Lauge mit 0,001393, so erhält man den in der angewandten Wassermenge enthaltenen Albuminoid- und Ammoniakstickstoff in Gramm.

Wenn auch nicht alle stickstoffhaltigen Substanzen durch den Kjeldahl'schen Oxydationsprocess den gesammten Stickstoff ohne weiteres als Ammoniak abgeben (vergl. F. W. Dafert[1]), so werden doch gerade die Eiweisssubstanzen und ihre letzten Zerfallproducte, deren Bestimmung im Wasser von Wichtigkeit ist, quantitativ zerlegt.

Die Methode eignet sich vorzüglich zur Untersuchung von stickstoffreichen Schmutzwassern, wie Canalwasser u. dergl. und zwar aus dem Grunde, weil es fast unmöglich ist, die zur Ausführung nöthigen Reagentien, welche der Hauptsache nach Säuren sind, gänzlich ammoniakfrei zu erhalten, und die hieraus entstehenden Fehler somit weniger ins Gewicht fallen, als bei der Analyse stickstoffarmer Wasser.

Dass beim Eindampfen des Wassers in saurer Lösung geringe Verluste an organischen Substanzen stattfinden können, wurde bereits S. 161 erwähnt. Bezüglich der aus den Resultaten zu ziehenden Schlüsse auf den absoluten Gehalt an organischen Substanzen gilt dasselbe, was von den vorhergehenden Methoden S. 163 und 165 gesagt wurde.

Härtebestimmung (Hydrotimetrie).

Ueber die Methode, die Härte der Wasser durch eine titrirte Seifenlösung zu bestimmen, welche seit ihrer Einführung durch Th. Clark im Jahre 1847 eine wichtige Rolle bei der technischen Wasseruntersuchung gespielt hat, sind in neuerer Zeit die widersprechendsten Urtheile laut geworden. Während die einen Forscher sich bemühen, das Verfahren zu verbessern, und dasselbe trotz seiner offenbaren Mängel als expeditives Hülfsmittel aufrecht erhalten wollen, empfehlen andere, die Methode als ungenau überhaupt fallen zu lassen. Auf die dem Verfahren anhaftenden Mängel wurde übrigens schon wenige Jahre nach dem Erscheinen desselben von D. Campbell und Maumené[2]) aufmerksam gemacht. Man wird nicht fehl gehen, wenn man annimmt, dass die Methode, wenn sie auch aus dem wissenschaftlichen Labora-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 222 (1888). — [2]) Jahresber. f. Chem. 1850, S. 610.

torium, für welches sie eigentlich nie bestimmt war, verschwinden wird, sich dennoch ihren Platz in der Technik so lange bewahren wird, bis eine ebenso einfache Methode an ihre Stelle getreten ist. Vom Standpunkte der exacten Analyse liessen sich die Methoden zur Bestimmung der organischen Substanzen im Wasser ebenso ungünstig beurtheilen. Verlangt man von der Methode nichts anderes als die Angabe der Härte, d. h. einen Maassstab zur Beurtheilung eines Wassers in bezug auf den Gesammtgehalt an den die Härte bedingenden, also die Seife zersetzenden Substanzen, und nicht etwa den Gehalt an Kalk etc., so leistet das Verfahren wegen seiner grossen Einfachheit immer noch gute Dienste. Jedenfalls ist es als verfehlt zu bezeichnen, wenn einige Chemiker, welche die Methode verwerfen und auf exactem Wege Kalk, Magnesia etc. bestimmen, die so gewonnenen Zahlen in Härtegraden ausdrücken.

Das Verfahren soll zuerst in seiner ursprünglichen Form und in einer seiner hauptsächlichsten Modificationen beschrieben werden, woran sich die Besprechung der Einwände schliesst.

Die Clark'sche Methode nach Faisst und Knauss.

Versetzt man Wasser, welches ein gelöstes Kalksalz, z. B. Chlorcalcium, enthält, nach und nach mit einer Seifenlösung, so entsteht zuerst eine milchige Trübung und, bei grösserem Kalkgehalt, nachher ein Niederschlag, welcher davon herrührt, dass das fettsaure Alkali der Seife sich mit dem Chlorcalcium in unlöslichen fettsauren Kalk umgesetzt hat; das Alkali bleibt an Chlor gebunden in Lösung. Schüttelt man die Flüssigkeit nach jedem Zusatz von Seife, so wird sich ein bleibender Schaum erst dann bilden, wenn aller Kalk ausgefällt und ein geringer Ueberschuss an Seife zugegen ist. Wasser, welches ein Magnesiumsalz enthält, verhält sich in ähnlicher Weise. Auf diese Reactionen hat Clark die Härtebestimmung gegründet.

Verfährt man quantitativ, indem man z. B. zu jedem Versuch 100 ccm Wasser nimmt, welche 1 mg CaO, 2 mg CaO u. s. w. (in Form eines gelösten Kalksalzes) enthalten, und indem man die bis zum Eintreten eines bleibenden Schaumes verbrauchten Volumen Seifenlösung misst, so findet man, dass die 2 mg CaO nicht das doppelte Volumen der für 1 mg CaO nöthigen Seifenlösung verbrauchen, sondern ein geringeres Volumen. Dieser Versuch zeigt, dass die verbrauchten Cubikcentimeter Seifenlösung der vorhandenen Kalkmenge nicht proportional sind. Faisst und Knauss[1]), welche die Versuche in dieser Weise zuerst ausführten, haben daher eine empirische Tabelle aufgestellt, mit Hülfe deren man aus dem verbrauchten Volumen Seifenlösung den Härtegrad eines Wassers ablesen kann.

---

[1]) Chem.-Pharmaceut. Central-Blatt 23, 513 (1852).

Die verbrauchte Seifenlösung kann übrigens auch aus dem Grunde dem Kalkgehalt nicht proportional sein, weil das bei der Umsetzung des fettsauren Alkalis mit dem Kalksalz sich bildende, gelöst bleibende Alkalisalz ebenfalls hindernd auf die Schaumbildung einwirkt, obschon dieser Umstand einen steigenden Verbrauch von Seifenlösung bedingt.

Als Erklärung für die Thatsache, dass der Verbrauch an Seifenlösung langsamer steigt als der Kalkgehalt, glauben Tiemann-Gärtner in verdünnten Lösungen die Bildung von Doppelverbindungen des fettsauren Alkalis mit dem fettsauren Kalk annehmen zu können. Demnach würde in verdünnten Lösungen eines Kalksalzes ein Theil der Seifenlösung vom fettsauren Kalk gebunden, so dass eine grössere Menge Seifenlösung zugefügt werden muss, um die Schaumbildung hervorzurufen. In einer Lösung mit reicherem Kalkgehalt würde die grössere Menge des entstehenden löslichen Alkalisalzes die Bildung der erwähnten Doppelsalze verhindern, so dass der Ueberschuss an Seifenlösung sofort zur Schaumbildung verwandt wird. Auf jeden Fall treten also Unregelmässigkeiten in der Umsetzung der Seifenlösung ein, welche den Gebrauch einer Tabelle nöthig machen. Bei einer weiter unten beschriebenen Modification der Clark'schen Methode wird gezeigt, dass diese Unregelmässigkeiten sich durch Anwendung einer concentrirteren Seifenlösung und eines kleineren Volumens Wasser aufheben lassen und der Gebrauch einer Tabelle alsdann fortfällt.

Stellt man den oben beschriebenen quantitativen Versuch mit Wasser an, welches anstatt 1 mg CaO, 2 mg CaO etc. die äquivalenten Mengen eines Magnesiumsalzes in 100 ccm enthält, so findet man, dass die verbrauchten Cubikcentimeter derselben Seifenlösung gleich sind denen, welche bei den äquivalenten Kalkmengen verbraucht wurden. Man kann also mit einer auf ein Kalksalz eingestellten Seifenlösung in einem Wasser, welches Calcium- und Magnesiumsalze zugleich enthält, die Summe der beiden Salze, ausgedrückt in Kalk (CaO), bestimmen, und hierauf beruht das Princip der Härtebestimmung. Da nun die Gesammtmenge von Calcium- und Magnesiumsalzen durch dasselbe Maass, z. B. durch Gramm Calciumoxyd, ausgedrückt werden muss, so kann von einer absoluten Gewichtsbestimmung der beiden Salze keine Rede sein, weshalb man den Ausdruck „Härtegrade" eingeführt hat, deren Grösse in Deutschland, Frankreich und England verschieden ist.

Unter einem deutschen Härtegrad versteht man 1 Thl. CaO in 100 000 Thln. Wasser.

1 französischer Härtegrad bedeutet 1 Thl. $CaCO_3$ in 100 000 Thln. Wasser. 1 englischer Härtegrad bedeutet 1 Thl. $CaCO_3$ in 70 000 Thln. Wasser (1 grain $CaCO_3$ in 1 gallon oder 70 000 grains Wasser).

Um also *n* deutsche Härtegrade in französische zu verwandeln, setzt man die Proportion an:

$$\begin{matrix} g\,CaO & g\,CaCO_3 & & \\ 5{,}58 : & 99{,}25 & = n : x, \end{matrix}$$

woraus $x = 1{,}79\,n$, d. h. man verwandelt deutsche Härtegrade in französische durch Multiplication mit 1,79.

Zur Umwandlung der deutschen Grade in englische braucht man die Zahl $1{,}79\,n$ nur noch mit $\frac{7}{10}$ zu multipliciren; demnach werden deutsche Grade in englische verwandelt durch Multiplication mit 1,25.

Zur Berechnung einer beliebigen Umwandlung dient die Tabelle:

deutsche		französische		englische Härtegrade
1	=	1,79	=	1,25
0,5	=	1	=	0,7
0,8	=	1,43	=	1

Bereitung und Titerstellung der Seifenlösung. Da die im Handel vorkommende Seife selten reines fettsaures Alkali ist, so bereitet man sich die reine Seife selbst, indem man 150 Thle. Bleipflaster (Emplastrum Lithargyri simplex der Apotheken) in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erweicht und mit 40 Thln. Kaliumcarbonat bis zur gleichförmigen Masse verreibt. Die Masse wird mit starkem Alkohol ausgezogen, die Lösung, welche nur fettsaures Kali enthält, von dem rückständigen Bleicarbonat und überschüssigen Kaliumcarbonat abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt und die Seife im Wasserbade möglichst von Wasser befreit [1]). Von dieser Seife löst man 20 Thle. in 1000 Thln. Alkohol von 56 Volumprocenten und stellt die Lösung so ein, dass genau 45 ccm zur Fällung von 12 mg Kalk (CaO) in 100 ccm Wasser erforderlich sind, was 12 Thln. CaO in 100000 Thln. Wasser, also 12 Härtegraden entspricht.

Zur Titerstellung könnte man ein beliebiges Kalksalz von genau bekanntem Kalkgehalt benutzen. Da aber die oben (S. 170) erwähnte Aequivalenz des Kalks und Magnesiums gegenüber der Seifenlösung auch für Baryum besteht, so wählt man zweckmässig ein leicht rein zu erhaltendes Baryumsalz zur Titerstellung, z. B. Chlorbaryum. Zur Herstellung von 1 Liter Chlorbaryumlösung, welche äquivalent sein soll einem Liter Kalklösung mit 0,12 g CaO, berechnet man die nöthige Menge Chlorbaryum nach der Proportion:

$$\begin{matrix} CaO & BaCl_2, 2\,H_2O & & \\ 55{,}88 : & 242.52 & = 0{,}12 : x; & \text{woraus } x = 0{,}523\,g\ BaCl_2 + 2\,H_2O. \end{matrix}$$

Man bringt 100 ccm dieser Chlorbaryumlösung in einen mit Glasstopfen versehenen Cylinder und lässt aus der Bürette so lange von

[1]) H. Trommsdorff, Zeitschr. f. analyt. Chem. 8, 333 (1869).

der obigen Seifenlösung hinzufliessen, bis nach kräftigem Schütteln ein dichter, zarter Schaum entsteht, welcher sich mindestens fünf Minuten lang auf der Oberfläche fast unverändert erhält.

Da die Seifenlösung zu concentrirt ist, so berechnet man aus den verbrauchten n ccm derselben die zur Verdünnung erforderlichen x ccm Alkohol nach der Gleichung $n + x = 45$, woraus $x = 45 - n$, und fügt dieses Volumen Alkohol von 56 Volumprocenten zu je n ccm der Seifenlösung, um die gewünschte Stärke derselben zu erhalten. Durch eine neue Titration überzeugt man sich von der Richtigkeit des Titers, corrigirt denselben entweder durch Zusatz von Alkohol oder von concentrirter Seifenlösung und erhält schliesslich eine Seifenlösung, von welcher, nach der Voraussetzung, 45 ccm 12 Härtegraden entsprechen.

Der Ausführung der Gesammthärtebestimmung muss bei einem Wasser von ganz unbekannter Härte ein Vorversuch vorausgehen. Man bringt 100 ccm Wasser in den Stöpselcylinder, lässt die Seifenlösung ziemlich schnell zufliessen und prüft von Zeit zu Zeit durch Schütteln, ob der bleibende Schaum sich bildet. Der Versuch hat nur den Zweck, zu sehen, ob weniger oder mehr als 45 ccm Seifenlösung erforderlich sind. Werden nämlich mehr als 45 ccm verbraucht, hat das Wasser also mehr als 12 Härtegrade, so ist dasselbe für die directe Titration zu hart, d. h. die Erzeugung des als Endreaction dienenden zarten, bleibenden Schaumes ist nicht möglich, und das Wasser muss verdünnt werden. Man füllt nun am besten nur 10 ccm Wasser in den Cylinder und verdünnt mit destillirtem Wasser bis auf 100 ccm. Der Cylinder ist zu diesem Zwecke mit Marken versehen, welche die Volumen 10, 25, 50 und 100 ccm bezeichnen. Bei diesem Versuche verfährt man schon vorsichtiger, indem man anfangs grössere Seifenmengen zulaufen lässt, schüttelt und je nach der abnehmenden Schnelligkeit, mit welcher der Schaum zerfällt, den Zusatz vermindert. In der Regel begnügt man sich mit dieser Titration noch nicht, sondern stellt einen dritten Versuch an. Erkennt man aus dem geringen Volumen verbrauchter Seifenlösung, dass das Wasser weniger stark als 1 : 10 verdünnt zu werden braucht, so giebt man nun 25 oder 50 ccm Wasser in den Cylinder, so dass, nach dem Ausfall des zweiten Versuches zu urtheilen, das erforderliche Volumen Seifenlösung 45 ccm nicht übersteigt.

Bei dieser entscheidenden Titration setzt man nun das aus dem zweiten Versuch bekannte oder daraus zu berechnende Volumen Seifenlösung in der Weise zu, dass man nach jedem Zusatz von 5 ccm kräftig schüttelt und die letzten Mengen tropfenweise, unter jedesmaligem Schütteln, zulaufen lässt. Sobald der charakteristische Schaum sich, ohne merklich zusammen zu sinken, wenigstens fünf Minuten an der Oberfläche der Flüssigkeit erhält, liest man das verbrauchte Volumen Seifenlösung ab.

Ob das Wasser unverdünnt angewandt werden kann, erkennt man, nachdem man einige Uebung in der Beurtheilung der Endreaction erlangt hat, leicht in folgender Weise. Man fügt zu etwa 20 ccm des Wassers in einem Reagircylinder etwa 6 ccm Seifenlösung und schüttelt kräftig um. Entsteht hierbei keine Fällung, sondern nur ein Opalisiren des Wassers und gleichzeitig der bleibende zarte Schaum, so zeigt dieses an, dass 100 ccm Wasser etwa 30 ccm Seifenlösung verbrauchen werden, und man kann daher sofort den Versuch mit 100 ccm Wasser ausführen.

Berechnung. Wie S. 169 ausgeführt wurde, ist zur Berechnung des Resultats die von Faisst und Knauss aufgestellte empirische Tabelle erforderlich, mit Hülfe deren aus den verbrauchten Cubikcentimetern Seifenlösung die Härtegrade bestimmt werden.

Tabelle der Härtegrade von Faisst und Knauss.

Verbrauchte Seifenlösung ccm	Härtegrad	1 ccm Seifenlösung entspricht nachstehenden Bruchtheilen eines Härtegrades
3,4	0,5	
5,4	1,0	0,25
7,4	1,5	
9,4	2,0	
11,3	2,5	
13,2	3,0	
15,1	3,5	0,26
17,0	4,0	
18,9	4,5	
20,8	5,0	
22,6	5,5	
24,4	6,0	
26,2	6,5	0,28
28,0	7,0	
29,8	7,5	
31,6	8,0	
33,3	8,5	
35,0	9,0	
36,7	9,5	
38 4	10,0	0,29
40,1	10,5	
41,8	11,0	
43,4	11,5	0,31
45,0	12,0	

Findet sich das beim Versuch verbrauchte Volumen Seifenlösung in der ersten Colonne, so ergiebt die zweite Colonne ohne weiteres den gesuchten Härtegrad. Liegt dasselbe zwischen zwei Zahlen der ersten Colonne, so berechnet man die Differenz zwischen dem an der Bürette abgelesenen Volumen und der nächst niederen (oder nächst höheren) Zahl der ersten Colonne, multiplicirt diese Differenz mit dem zugehörigen Factor der dritten Colonne und addirt das Product zu der entsprechenden nächst niederen Zahl (oder subtrahirt dasselbe von der nächst höheren Zahl) der zweiten Colonne.

Beispiel. Beim Versuche wurden verbraucht: 38,8 ccm Seifenlösung; $38,8 - 38,4 = 0.4$; $0,4 \times 0,29 = 0,116$; $10 + 0,12 = 10,12$ Härtegrade, oder $40,1 - 38,8 = 1,3$; $1,3 \times 0,29 = 0,377$; $10,5 - 0,38 = 10,12$.

Schliesslich hat man den so gefundenen Härtegrad mit dem Verdünnungscoëfficienten zu multipliciren, also mit 10, 4 oder 2, je nachdem 10, 25 oder 50 ccm Wasser zu 100 ccm verdünnt worden waren.

Bleibende (permanente) und vorübergehende (temporäre) Härte. Das im Vorstehenden erhaltene Resultat wird als Gesammthärte bezeichnet und bedeutet, nach den Darlegungen S. 170, die in 100 000 Thln. Wasser enthaltene Menge von Kalk und Magnesia, ausgedrückt in Theilen CaO. Es bleibt dabei unbestimmt, ob die beiden Basen als Bicarbonate, Chloride, Sulfate oder Nitrate vorhanden sind. Kocht man das Wasser, so scheiden sich die als Hydrocarbonate (Bicarbonate) gelösten Mengen von Kalk und Magnesia in Form von Carbonaten aus, während die Chloride, Sulfate und Nitrate gelöst bleiben. Ergänzt man das verdampfte Wasser durch destillirtes Wasser und titrirt die filtrirte Probe mit Seifenlösung, so erhält man die bleibende Härte. Die Differenz zwischen der Gesammthärte und der bleibenden Härte wird als vorübergehende Härte bezeichnet und bedeutet also annähernd den Gehalt an Calcium- und Magnesiumhydrocarbonat, ausgedrückt in Kalkmaass.

Zur Ausführung erhitzt man 300 oder 500 ccm Wasser in einem Kolben von etwa dem doppelten Volumen wenigstens eine halbe Stunde lang zum Sieden, wobei man das verdampfte Wasser häufig durch destillirtes Wasser ersetzt, damit nicht etwa eine Ausscheidung von Calciumsulfat stattfindet. Nach dem Erkalten bringt man das Wasser in einem Messkolben oder Messcylinder durch Zusatz von destillirtem Wasser wieder auf das ursprüngliche Volumen, filtrirt durch ein trockenes Filter und verfährt mit 100 ccm des Filtrats, wie S. 172 beschrieben wurde.

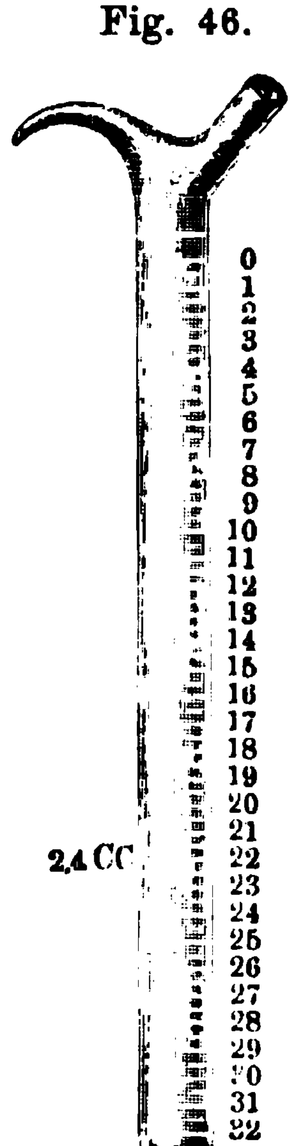
Das erhaltene Resultat giebt die bleibende Härte des Wassers an. Die Differenz zwischen der Gesammthärte und der bleibenden Härte ergiebt die temporäre Härte.

Härtebestimmung nach Boutron und Boudet [1]).

Wie S. 170 angegeben wurde, lässt sich der Gebrauch einer Tabelle bei der Härtebestimmung umgehen, wenn man eine concentrirtere Seifenlösung benutzt. In dieser Form ist das Verfahren namentlich in Frankreich und Belgien gebräuchlich; die Angaben beziehen sich auf französische Härtegrade (S. 170). Die von Boutron und Boudet empfohlene und noch jetzt angewandte Seife ist die aus Olivenöl dargestellte reine Marseiller Seife. H. Trommsdorff, welcher das französische Verfahren wegen der Einfachheit desselben seiner Zeit empfohlen hat, wurde aber zur Bereitung der reinen Kaliseife (S. 171) aus dem Grunde geführt, weil die Lösung aus Marseiller Seife in der kalten Jahreszeit erstarrt und man ausserdem keine Garantie besitzt, dass die Handelsseife frei von freiem Alkali ist. Man benutzt daher zweckmässig die nach Trommsdorff's Verfahren bereitete Seife.

Es folgt nun zunächst die Beschreibung der zur Ausführung dieses Verfahrens nöthigen Apparate. Die Titerstellung der Seife sowie die Härtebestimmung selbst werden in einem 60 bis 80 ccm fassenden cylindrischen Fläschchen mit Glasstöpsel ausgeführt, welches mit ringsum laufenden Marken für 10, 20, 40 ccm versehen ist.

Fig. 46.



Zur Aufnahme der Seifenlösung dient eine kleine Bürette von der in Fig. 46 dargestellten Form. Der Raum, welchen 2,4 ccm vom oberen Kreisstrich an gerechnet einnehmen, ist in 23 gleiche Theile getheilt. Die Theilung ist nach unten bis 30 oder 32 fortgesetzt. Die fortlaufenden Zahlen an den Theilstrichen bedeuten französische Härtegrade. Der Nullpunkt der Theilung befindet sich nicht am oberen, kreisrunden Striche, sondern am nächsten Theilstriche unter diesem; die Seifenlösung wird jedoch zu jedem Versuche bis zu dem kreisförmigen Striche eingefüllt.

Diese eigenthümliche Eintheilung findet ihre Erklärung im Folgenden.

Ein französischer Härtegrad bedeutet 1 Thl. $CaCO_3$ in 100 000 Thln. Wasser. Es handelt sich nun zunächst darum, eine Normallösung herzustellen, welche eine bekannte Menge $CaCO_3$ (z. B. in Kohlensäure gelöst) oder eine bekannte äquivalente Menge eines anderen Salzes enthält. Zur Titerstellung der Seifenlösung ist es zweckmässig, eine möglichst concentrirte Salzlösung zu benutzen, um den Fehler zu verringern; anderseits darf die Concentration nur so gross sein, dass die

[1]) Compt. rend. 40, 679 (1855); Chem.-pharm. Centralbl. 26, 343 (1885).

Endreaction, die charakteristische Schaumbildung, deutlich auftritt. Diese zulässige Concentration entspricht, nach dem S. 172 Ausgeführten, etwa 12 deutschen Härtegraden, somit (nach S. 170) 12 . 1,79 oder rund 22 französischen Graden. Man wendet daher zur Titerstellung eine Lösung an, welche in 100 000 Thln. Wasser 22 g $CaCO_3$ oder die äquivalente Menge eines anderen Salzes enthält. Die in betracht kommenden Salze, sowie die in 1000 Thln. oder 1 Liter zu lösenden Mengen derselben (in abgerundeten Zahlen) finden sich in folgender Zusammenstellung. 1 Liter enthält:

$$0{,}22\,g\ CaCO_3 = 0{,}25\,g\ CaCl_2 = 0{,}54\,g\ BaCl_2 + 2\,H_2O$$
$$= 0{,}58\,g\ Ba(NO_3)_2.$$

Nimmt man ein beliebiges, gemessenes Volumen einer dieser Lösungen, z. B. der Chlorcalciumlösung, und versetzt dasselbe bis zum Auftreten des bleibenden Schaumes mit einer beliebigen Seifenlösung, so wird das verbrauchte Volumen der letzteren 22 Härtegrade anzeigen. Bringt man nun das verbrauchte Volumen Seifenlösung in eine bürettenförmige Röhre und theilt dasselbe in 22 gleiche Theile, so kann man ein dem angewandten Volumen Chlorcalciumlösung gleiches Volumen eines beliebigen Wassers mit Hülfe dieser Bürette titriren und an der Bürette sofort die Härtegrade ablesen — vorausgesetzt, dass die Zersetzung der Seife ohne Unregelmässigkeiten stattfindet (vergl. S. 169). Die bei dem Faisst-Knauss'schen Verfahren stattfindenden Unregelmässigkeiten werden, wie S. 170 angedeutet, bei dem Boutron-Boudet'schen Verfahren dadurch vermieden oder wenigstens praktisch unschädlich gemacht, dass man eine geringe Menge Wasser und eine concentrirtere Seifenlösung benutzt, und demgemäss ist es bei letztgenanntem Verfahren üblich, ein Volumen von nur 40 ccm anzuwenden. Man füllt also, behufs Titerstellung der Seifenlösung, 40 ccm der oben erwähnten Chlorcalciumlösung in das Stöpselglas und benutzt eine Seifenlösung, welche so concentrirt ist, dass 2,4 ccm derselben diese 40 ccm Salzlösung zersetzen, also die Schaumbildung veranlassen.

Die 2,4 ccm wären nach dem oben Gesagten in einem bürettenförmigen Röhrchen in 22 Theile zu theilen, wenn das in der Lösung enthaltene Salz der einzige, die Härte bedingende Bestandtheil wäre. Nun gebraucht aber destillirtes Wasser allein schon eine gewisse Menge Seifenlösung, um nach dem Schütteln einen bleibenden Schaum zu bilden, und die 40 ccm Wasser, in welchen das Chlorcalcium gelöst ist, besitzen erfahrungsgemäss die Härte von 1°. Die 40 ccm Chlorcalciumlösung zeigen demnach 23° Härte an. Folglich muss der Raum von 2,4 ccm in der Bürette nicht in 22, sondern in 23 gleiche Theile getheilt werden. Da man bei einer Härtebestimmung jedoch wissen will, wie viel Härte das Wasser infolge eines Kalk- (oder Magnesia-) gehaltes besitzt, so hat man der Bürette die oben beschriebene eigenthümliche

Scala gegeben: Man setzt den Nullpunkt derselben nicht an die obere Grenze der Theilung, sondern an den folgenden Theilstrich. Hierdurch wird erreicht, dass man beim Ablesen eines verbrauchten Seifenvolumens den für das reine Wasser geltenden einen Härtegrad nicht mitzählt. Wäre z. B. das ganze in 23 Theile getheilte Volumen von 2,4 ccm Seifenlösung verbraucht worden, so würde man am unteren Ende der Theilung ohne weiteres 22 Härtegrade ablesen, d. h. das Wasser enthält in 100 000 Thln. wirklich 22 Thle. $CaCO_3$ bezw. $MgCO_3$.

Nach vorstehender Ausführung ergiebt sich die Art der Titerstellung und der Härtebestimmung von selbst. Man löst 0,575 g reines, bei 100° getrocknetes Baryumnitrat, $Ba(NO_3)_2$ [1], in destillirtem Wasser und füllt zu 1 Liter auf. Diese Lösung zeigt 22 nur vom Salzgehalte bedingte französische Härtegrade (vergl. S. 176).

Zur Herstellung der Seifenlösung löst man 10 Thle. der nach S. 171 erhaltenen Seife in 260 Thln. Alkohol von 56 Volumprocenten, filtrirt heiss und lässt erkalten.

Darauf füllt man das Stöpselglas bis zum Theilstrich 40 mit Baryumnitratlösung, giebt aus der Bürette Fig. 46, welche bis zum oberen, kreisrunden Theilstriche (über 0) mit Seifenlösung gefüllt wurde, von letzterer unter häufigem Schütteln zu, bis der zarte, dichte Schaum in einer etwa $^1/_2$ cm hohen Schicht wenigstens fünf Minuten bestehen bleibt. Die Verdünnung und Correctur der Seifenlösung wird ähnlich, wie S. 171 angegeben, ausgeführt. Das nach der ersten Operation mit der concentrirten Seifenlösung zu berechnende Volumen Alkohol von 56 Volumprocenten, welches zu 1 Liter der Seifenlösung hinzugefügt werden muss, berechnet sich nach folgendem Ansatze. Gesetzt, es wurden 12 anstatt 22° an der Bürette abgelesen, so muss das verbrauchte Volumen Seifenlösung, welches aber = 13 ist, mit 22 — 12 = 10 Vol. Alkohol verdünnt werden. Man hat also die Proportion:

$$13 : 10 = 1000 : x, \text{ woraus } x = 769,$$

d. h. zu 1 Liter der zu concentrirten Seifenlösung müssen 769 ccm Alkohol von 56 Volumprocenten zugesetzt werden, um die berechnete Stärke zu erhalten.

Bilden sich in der Seifenlösung im Winter Flocken, so bringt man dieselbe leicht in Lösung, indem man die zugestöpselte Flasche in warmes Wasser stellt.

Die Härtebestimmung selbst wird mit der richtig eingestellten Seifenlösung in 40 bezw. 20 oder 10 ccm Wasser, nachdem man letztere Volumen mit destillirtem Wasser auf 40 ccm ergänzt hat, in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Die Methode gestattet einen etwas weiteren Spielraum für die

[1]) Trommsdorff giebt dem Baryumnitrat den Vorzug vor dem von den Autoren der Methode empfohlenen geschmolzenen Chlorcalcium. In Frankreich selbst wird auch Chlorbaryum zur Titerstellung benutzt.

directe Titrirung in unverdünntem Wasser, und das Verdünnen wird erst nöthig, wenn das Wasser mehr als 30 an der Bürette abgelesene Grade besitzt.

Bezüglich der Manipulation der kleinen Bürette ist zu beachten, dass man dieselbe nur oben am leeren Theile mit Daumen und Zeigefinger anfassen darf, um ein Erwärmen der Lösung zu vermeiden. Den Zeigefinger legt man auf die weitere Oeffnung des Rohres, wodurch sich der Ausfluss leicht reguliren lässt. Das Schüttelgefäss wird in der linken Hand gehalten.

Auf den Einfluss der Temperatur bei der Härtebestimmung hat G. Buchner[1]) aufmerksam gemacht. Nach diesem Autor ist ein etwa fünf Minuten bestehender Schaum nur dann zu erzeugen, wenn die Temperatur des Wassers nicht höher ist als 15°, während der Schaum bei 25° kaum eine Minute lang bestehen bleibt, eine Beobachtung, welche beim Arbeiten im Hochsommer Beachtung verdient.

Die Methode bietet wegen der geringen Menge von Reagens, welches sie erfordert, sowie wegen der compendiösen Form der Apparate manche Bequemlichkeiten. Das Schüttelgefäss befindet sich neben einem ganz gleichen, welches die Seifenlösung enthält, und neben der Bürette in einem kleinen Etui.

Ueber die Härtebestimmung im allgemeinen. Dass die Resultate der Härtebestimmung nur als ein allgemeines Maass der im Wasser gelösten Calcium- und Magnesiumsalze und die Methode daher nicht als eine quantitative Methode anzusehen ist, wurde oben schon ausgeführt. Es wurde ferner darauf hingewiesen, dass die Zersetzung der Salze mit der Seifenlösung an Unregelmässigkeiten leidet; dass sowohl das destillirte Wasser als die bei der Umsetzung entstehenden löslichen Alkalisalze Seife verbrauchen. Letzteres ist auch in geringem Maasse der Fall für die freie Kohlensäure des Wassers. Der Alkohol wirkt nicht schaumzerstörend, wenn er in den angegebenen Verhältnissen vorhanden ist. Eisensalze, welche ebenfalls Seife zersetzen, kommen in den meisten natürlichen Wassern in so verschwindender Menge vor, dass sie keinen störenden Einfluss ausüben.

Ein grösserer Gehalt an Ferrohydrocarbonat, wie er sich in Grundwassern findet, kann leicht durch Schütteln des Wassers mit Luft entfernt werden, bevor man zur Härtebestimmung übergeht. Organische Substanzen hingegen können in grösserer Menge den wirklichen Härtegrad um 3 bis 4° herunterdrücken [2]). Auf Torfwasser z. B. ist daher die Härtebestimmungsmethode nicht anwendbar.

Eine Störung, welche am häufigsten bei dem Verfahren angetroffen wird, wird durch einen erheblicheren Magnesiumgehalt des Wassers verursacht. Es wurde im Vorhergehenden mehrfach erwähnt,

---

[1]) Chem.-Ztg. 16, 1954 (1892). — [2]) B. Fischer, Zeitschr. f. Hygiene 13, 267 (1893).

dass Magnesiumsalze sowohl bei der Reaction mit Seifenlösung sich ähnlich verhalten wie die Calciumverbindungen, als auch in äquivalenten Mengen an der Zersetzung theilnehmen. Was den ersteren Punkt betrifft, so gilt das Gesagte nur dann, wenn Magnesia in verhältnissmässig geringer Menge vorhanden ist, was auch in der Regel zutrifft. Grössere Mengen ihrer Salze geben sich jedoch durch die Bildung von Häutchen und Krusten an der Oberfläche der Flüssigkeit zu erkennen und erschweren dann die Bildung des charakteristischen Schaumes. Die Häutchen und Krusten bestehen nach den Untersuchungen Kuwaldin's [1]) aus fettsaurem Magnesium, welches sich infolge seines geringen specifischen Gewichtes an der Oberfläche ausscheidet. Diese Haut scheint die vollständige Zersetzung der noch vorhandenen Salze durch die Seife zu beeinträchtigen. Tritt diese Erscheinung auf, so muss das Wasser schon aus diesem Grunde in verdünntem Zustande geprüft werden. Ueber die Aequivalenz des Magnesiums liegen Beobachtungen für und wider vor. In anbetracht der in der Regel verhältnissmässig geringen Mengen von Magnesiumsalzen kann ein geringer Unterschied in der Aequivalenz, wenn er wirklich besteht, nicht störend wirken. Bei grösseren Mengen hat die nothwendige Verdünnung des Wassers schon Fehler im Gefolge, welche bedeutender sein können als die erwähnten.

Es mag noch darauf aufmerksam gemacht werden, dass Wasser, welche behufs Enthärtung zu technischen Zwecken mit Kalkwasser und Soda oder ähnlichen Reagentien versetzt werden, nach einiger Zeit eine Zunahme der Härte zeigen, wenn sie mit dem Niederschlage in Berührung bleiben, eine Erscheinung, für welche eine genügende Erklärung noch fehlt, vergl. E. L. Neugebauer [2]).

Analyse der Mineralwasser.

Zur vollständigen chemischen Analyse der Mineralwasser gehören gewisse Operationen, welche an der Entnahmestelle selbst vorgenommen werden müssen. Man überzeugt sich zunächst vom Aussehen des Wassers. Eine Trübung oder Färbung erkennt man am besten beim Durchsehen durch eine in einem engen Glase befindliche hohe Schicht des Wassers, wobei man zum Vergleich eine gleich hohe Schicht destillirten Wassers daneben stellt. Einen etwaigen Geruch des Wassers (z. B. nach Schwefelwasserstoff) erkennt man in der S. 93 angegebenen Weise. Der Geschmack tritt am kenntlichsten bei einer Temperatur zwischen 15 und 20° auf. Die Reaction prüft man, indem man Streifen von empfindlichem blauem und rothem Lackmuspapier einige Zeit mit dem Wasser in Berührung lässt und sich überzeugt, ob die Farbenänderung des Papiers auch beim Trocknen dieselbe

[1]) Lunge-Böckmann's chem.-techn. Untersuchungsmeth. I, S. 712. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 103, 179.

bleibt. Einen Parallelversuch macht man mit destillirtem Wasser. Die Art und Weise, die Temperatur zu bestimmen, richtet sich nach den örtlichen Verhältnissen der Quelle. Bietet das Wasser eine leicht zugängliche Oberfläche dar, so taucht man das Thermometer ein und liest nach einiger Zeit dessen Angabe ab, während sich das Instrument so weit wie möglich im Wasser befindet. Wo dies nicht angeht, senkt man entweder ein Maximalthermometer in das Wasser, oder man stellt ein gewöhnliches Thermometer in eine Flasche, welche man in die Quelle versenkt und längere Zeit unter Wasser lässt. Beim Herausziehen hält das Wasser in der Flasche die Temperatur genügend lange, um das in der Flasche stehende Instrument ablesen zu können. Fliesst das Wasser aus einem Rohre aus, so lässt man es in einen grossen Glastrichter laufen und regelt dessen Abfluss so, dass Zufluss und Abfluss fast gleich sind; das Thermometer befestigt man in der Mitte der Wassermasse und liest nach längerer Zeit dessen Stand ab. Bei jeder Bestimmung der Temperatur des Wassers muss gleichzeitig die Lufttemperatur notirt werden. Endlich stellt man bei Wasser, welches aus einem Rohre ausströmt, die Menge desselben fest, welche in einer Minute abfliesst.

Arbeiten an der Quelle.

Von analytischen Operationen werden an der Quelle die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in Schwefelwassern und die des Eisenoxyduls in Eisenwassern (Stahlwassern) vorgenommen.

Bestimmung des Schwefelwasserstoffs. Der Ausführung der Methode müssen einige Bemerkungen vorausgeschickt werden über die verschiedenen Verbindungsformen, in welchen der (nicht als Sulfat enthaltene) Schwefel in Schwefelwassern vorkommen kann. Es giebt Wasser, welche infolge eines grossen Gehaltes an freier Kohlensäure fast den gesammten Schwefel als freien Schwefelwasserstoff enthalten; letzterer wird beim Durchleiten eines Stromes von Wasserstoff gänzlich ausgetrieben. Andere alkalische Schwefelwasser enthalten Alkalisulfid, und endlich kann sowohl Alkalisulfid als auch freier Schwefelwasserstoff vorkommen. In letzterem Falle muss das Alkalisulfid als Alkalihydrosulfid (Schwefelwasserstoff - Schwefelalkali) angesehen werden. Leitet man durch ein Wasser letzterer Art einen Strom von Wasserstoff, so wird nur der freie Schwefelwasserstoff ausgetrieben, während der als Alkalihydrosulfid vorhandene in Lösung bleibt. In den Alkalisulfid und -hydrosulfid enthaltenden Wassern ist aber, infolge Oxydation dieser Verbindungen durch den Luftsauerstoff, häufig zugleich Alkalithiosulfat vorhanden. Je nach der Natur des Wassers müssen nun die Methoden ausgewählt werden, um entweder nur freien Schwefelwasserstoff oder neben diesem auch gebundenen und endlich Thiosulfat zu bestimmen.

Wegen der grossen Neigung des Schwefelwasserstoffs, sich sowohl in freiem als gebundenem Zustande zu oxydiren, führt man die nachstehenden Untersuchungen wo möglich an der Quelle aus.

1. Titration mit Jodlösung nach Dupasquier-Fresenius. Versetzt man schwefelwasserstoffhaltiges Wasser mit Jodlösung, so bildet sich Jodwasserstoff unter Ausscheidung von Schwefel ($H_2S + 2J = 2HJ + S$) und die Umsetzung verläuft quantitativ, wenn der Gehalt an Schwefelwasserstoff 0,04 Proc. nicht übersteigt, was bei Mineralwassern nie der Fall ist. Als Indicator fügt man Stärkelösung hinzu, so dass das Wasser sich blau färbt, sobald die Umsetzung vollständig ist. Man verfährt in folgender Weise. Man versetzt 250 bis 500 ccm des mit Essigsäure schwach angesäuerten Wassers mit frisch bereiteter Stärkelösung und lässt unter Umschwenken aus der Bürette $\frac{n}{100}$-Jodlösung zufliessen, bis Blaufärbung eintritt. Da dieser vorläufige Versuch meist so lange dauert, dass Verluste an Schwefelwasserstoff durch Verflüchtigung oder Oxydation stattfinden können, so stellt man einen zweiten Versuch in der Art an, dass man fast die ganze Menge der zur Zersetzung nothwendigen Jodlösung in einen Kolben giesst und nun dieselbe Menge Wasser, wie beim ersten Versuche, ruhig zulaufen lässt. Darauf fügt man zu der farblosen Flüssigkeit einige Tropfen Essigsäure und etwas Stärkelösung, und lässt aus der Bürette noch so viel Jodlösung hinzufliessen, bis Bläuung der Flüssigkeit eintritt. Da von der sehr verdünnten Jodlösung ein messbarer Ueberschuss erforderlich ist, um die grosse Menge Wasser zu bläuen, so ermittelt man diesen Ueberschuss, indem man ein dem angewandten Wasservolumen gleiches Volumen destillirten Wassers mit derselben Menge Stärke versetzt, wie beim Hauptversuche, und mit Jodlösung bis zur gleichen Blaufärbung titrirt. Das hierbei verbrauchte Volumen Jodlösung wird von dem bei der Wassertitrirung gefundenen abgezogen.

Die vorstehende Titration ergiebt, da in saurer Lösung titrirt wurde, die Gesammtmenge des freien und gebundenen Schwefelwasserstoffs unter der Voraussetzung, dass kein Thiosulfat im Wasser enthalten ist, welch letzteres ebenfalls Jodlösung verbrauchen würde, siehe weiter unten.

Da in 1 ccm $\frac{n}{100}$-Jodlösung 0,001259 g Jod ($H = 1$) enthalten sind, so entspricht nach obiger Gleichung jeder Cubikcentimeter verbrauchte Jodlösung, nach Abzug der Correctur, 0,000169 g H_2S.

Zur Bestimmung des freien Schwefelwasserstoffs neben gebundenem bestimmt man zunächst, wie vorhin angegeben, in einer angesäuerten Probe des Wassers die Gesammtmenge. Sodann bringt man eine neue Probe des Wassers in einen mit Zu- und Ableitungsrohr versehenen Kolben und leitet viele Stunden lang Wasserstoffgas, welches durch Kalilauge gewaschen wurde, hindurch, bis das

austretende Gas eine kleine Menge von mit Jod schwach blau gefärbter Stärkelösung nicht mehr entfärbt. Säuert man danach an und titrirt wieder mit Jodlösung, so erfährt man den als Alkalihydrosulfid vorhandenen Schwefelwasserstoff. (In einem Wasser, welches freien Schwefelwasserstoff und Alkalisulfid enthält, kann letzteres nur in der Form von Hydrosulfid vorkommen.) Die Differenz zwischen den beiden Resultaten ergiebt den freien Schwefelwasserstoff, wie vorhin unter der Voraussetzung, dass kein Thiosulfat zugegen ist.

Will man nach S. 181 durch Titration mit Jodlösung den Gesammt-Schwefelwasserstoff in einem Wasser bestimmen, welches Thiosulfat enthält, so wirkt letzteres bekanntlich ebenfalls auf die Jodlösung und muss alsdann gesondert bestimmt werden, um in Abzug gebracht werden zu können. Man fällt eine grössere Menge Wasser mit einer Lösung von Cadmiumchlorid oder besser Nitrat, filtrirt das Cadmiumsulfid, welches sämmtlichen Schwefel, den des gebundenen und freien Schwefelwasserstoffs, enthält, ab und versetzt das erwärmte Filtrat mit einer Auflösung von Silbernitrat im Ueberschuss. Der Niederschlag von Silberthiosulfat wird in kurzer Zeit schwarz, indem er sich in Silbersulfid und Schwefelsäure umsetzt, nach dem Schema:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Man filtrirt das Schwefelsilber ab, wäscht dasselbe mit Ammoniak, um das mitgefällte Chlorsilber zu entfernen, und löst es in Salpetersäure. In dieser Lösung wird das Silber, nachdem der Ueberschuss an Salpetersäure verdampft wurde, als Chlorsilber bestimmt. Da 1 Mol. Ag_2S 2 Mol. $AgCl$ liefert, so entspricht, nach obiger Gleichung, 1 Mol. $AgCl$ $^1/_2$ Mol. Thioschwefelsäure. Das Gewicht an S_2O_2 berechnet sich also aus dem Gewichte $AgCl$ mit Hülfe der Proportion $AgCl : {}^1/_2\, S_2O_2 = 142,3 : 47,71$. Aus den Gleichungen

$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$

$$2Na_2S_2O_3 + 2J = Na_2S_4O_6 + 2NaJ$$

folgt, dass 1 Mol. S_2O_2 (95,42) äquivalent ist $^1/_2$ Mol. H_2S $\left(\frac{33,83}{2}\right)$. Zur Umwandlung von n g gefundener S_2O_2 in H_2S hat man also die Proportion:

$$95,42 : 16,91 = n : x, \quad \text{woraus} \quad x = 0,177\,n,$$

d. h. man multiplicirt die Gewichtsmenge S_2O_2 mit 0,177; dieses Product wird von dem aus der Jodtitration gefundenen Gewichte H_2S abgezogen. Selbstredend müssen beide Bestimmungen auf gleich grosse Mengen Wasser bezogen werden.

Enthält ein Wasser freien Schwefelwasserstoff, Alkalihydrosulfid und Thiosulfat, so kann man die einzelnen Bestimmungen wie folgt ausführen. Man fällt den freien und gebundenen Schwefel durch eine Cadmiumlösung, oxydirt das Cadmiumsulfid mit Wasserstoffsuperoxyd

oder rauchender Salpetersäure und bestimmt den Schwefel in Form von Schwefelsäure. Bezeichnet man die verschiedenen Verbindungsformen des Schwefels mit a, b und c, z. B. $\overset{a}{H_2S}$, $\overset{b}{H_2S}$, $\overset{c}{Na_2S}$, so kennt man also zunächt die Summe a + b + c.

Alsdann treibt man aus einer anderen Probe des Wassers den freien Schwefelwasserstoff durch Wasserstoff aus (s. oben), leitet das Gas durch ammoniakalische Silberlösung und findet den als freier Schwefelwasserstoff vorkommenden Schwefel (a) aus dem gefällten Schwefelsilber. Zu dem von freiem Schwefelwasserstoff befreiten Wasser giesst man mittelst einer durch den Stopfen des Kolbens gehenden Trichterröhre eine Lösung von Mangansulfat, wodurch das Alkalihydrosulfid in der Weise zersetzt wird, dass der Schwefel (c) des Sulfids in Form von Mangansulfür gefällt wird, während der mit dem Sulfid zu Hydrosulfid verbundene Schwefelwasserstoff frei wird; man leitet denselben, wie vorhin, in Silberlösung und erhält somit die Schwefelmenge (b). Die Summe a + b von der Gesammtschwefelmenge a + b + c subtrahirt, giebt den an Alkali zu Sulfid gebundenen Schwefel (c). Letzterer könnte auch aus dem gefällten Schwefelmangan gefunden werden. Löst sich das Schwefelmangan in Salzsäure unter Hinterlassung von Schwefel auf, so stammt letzterer von einem Polysulfid.

Die vom Schwefelmangan abfiltrirte Lösung enthält das *Thiosulfat*; man versetzt dieselbe nach dem Erwärmen mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat, und verfährt weiter, wie S. 182 angegeben wurde.

Man kann den Schwefelwasserstoff auch *gewichtsanalytisch* bestimmen, wobei man nur die Fällung an der Quelle auszuführen hat. Hierzu versetzt man ein abgemessenes Volumen Wasser mit einer Auflösung von Chlorsilber in Natriumthiosulfat, welcher man etwas Ammoniak hinzufügt, verschliesst die Flasche sorgfältig mit einem Glasstopfen und oxydirt (im Laboratorium) den Niederschlag von Schwefelsilber mit Wasserstoffsuperoxyd oder Bromwasser. Aus der gefundenen Menge Schwefelsäure berechnet man die Gesammtmenge des an Wasserstoff und Metall gebundenen Schwefels. Die Lösung von Chlorsilber in Natriumthiosulfat, welche das Silber als Doppelsalz von Natrium- und Silberthiosulfat enthält, hält sich auf Zusatz einiger Tropfen Ammoniak lange Zeit unverändert.

Die *Bestimmung der Schwefelsäure in Schwefelwassern* muss ebenfalls an der Quelle vorbereitet werden, indem man entweder den Schwefelwasserstoff durch Kochen einer angesäuerten Probe austreibt, oder indem man das Wasser in verschliessbarer Flasche mit Chlorcadmiumlösung fällt und die Schwefelsäure (im Laboratorium) im Filtrat vom Cadmiumsulfid bestimmt.

Bei der *Bestimmung des Schwefelwasserstoffs in warmen Mineralquellen* genügt es nicht, die Titration in dem abgekühlten

Wasser vorzunehmen. Denn so sehr das Abkühlen durch Einsenken der Flasche in kaltes Wasser auch beschleunigt werden mag, so ist die Menge Luft, welche das Mineralwasser beim Einfüllen aufnimmt, doch hinreichend, um eine gewisse Menge der Schwefelverbindung zu zersetzen. Es ist daher nöthig, die hierzu in Anwendung kommende Maassflasche vorher mit reinem Kohlendioxydgas zu füllen und den Stopfen erst unter dem Wasserspiegel zu lüften.

Eine ebenfalls an der Quelle vorzunehmende Bestimmung ist die des Eisenoxyduls in sogenannten Stahlwassern. Man säuert 500 ccm Wasser mit Schwefelsäure an und titrirt mit $\frac{n}{100}$-Permanganatlösung (S. 156), wobei man den Kolben auf eine weisse Unterlage stellt und von oben durch die Flüssigkeit hindurchsieht, um das Auftreten der Rosafärbung zu erkennen. Der Versuch ist mehrmals zu wiederholen. Anderseits stellt man fest, wieviel Cubikcentimeter Permanganat erforderlich sind, um in der gleichen Menge von ausgekochtem und wieder abgekühltem, destillirtem Wasser denselben Farbenton hervorzubringen, und zieht diese von den zur Oxydation des Eisenoxyduls verbrauchten Cubikcentimetern Permanganat ab.

Diese Methode ist nicht anwendbar, wenn das zu prüfende Mineralwasser Schwefelwasserstoff enthält; in diesem Falle muss das Eisen gewichtsanalytisch bestimmt werden (siehe weiter unten).

Bestimmung der Gesammtkohlensäure. Dieselbe wird in der Regel, und bei kohlensäurereichen Wassern immer an der Quelle vorbereitet. Die Methode wurde S. 126 beschrieben und wird für den vorliegenden Zweck in folgender Weise ausgeführt. Da man ein Umfüllen des Wassers möglichst vermeiden will, so versieht man den S. 127 beschriebenen Kolben, wie Fig. 47 zeigt, mit einem Kautschukstopfen, welcher das Rohr *a b* zum Eintritt des Wassers und das Rohr *c d* zum Entweichen der Luft trägt. Der Kolben, welchen man sammt seiner Kalkfüllung und seinem nicht durchbohrten Stopfen tarirt hatte, wird an der Entnahmestelle mit dem oben beschriebenen Stopfen versehen und unter den Wasserspiegel gesenkt. Nach geschehener Füllung verschliesst man wieder vollkommen und stellt später durch die Gewichtszunahme die Menge des eingefüllten Wassers fest. Es empfiehlt sich, mehrere solcher Kolben mitzubringen und dieselben von möglichst

Fig. 47.

gleicher Mündung zu wählen, damit der zur Füllung dienende Stopfen (Fig. 47) auf sämmtliche passt.

Ist die Quelle so reich an Kohlensäure, dass letztere in Blasen aufsteigt, so lässt man die in einem offenen Gefässe geschöpfte Probe kurze Zeit an der Luft stehen, um das gasförmige Kohlendioxyd entweichen zu lassen, da man ja nur die gelöste Kohlensäure ermitteln will; die Bestimmung des gasförmigen Kohlendioxyds wird an anderer Stelle beschrieben. Sind die örtlichen Verhältnisse derart, dass der Kolben nicht in das Wasser gesenkt werden kann, so füllt man ihn mittelst des Stechhebers oder, wenn das Wasser aus einer Röhre strömt, direct mittelst des Trichters. Da der Gehalt eines Wassers an freiem Kohlendioxyd vom Barometerstande abhängt, so ist derselbe, wie Mohr sich ausdrückte, eine veränderliche Grösse. Dieser Umstand ist auch bei der Gesammtbestimmung von kohlensäurereichen Wassern zu berücksichtigen.

Ueber die weitere Behandlung der Proben im Laboratorium siehe S. 127.

Die Bestimmung des specifischen Gewichtes muss bei gasreichen Wassern an der Quelle vorbereitet werden, weil die gewöhnliche Art der Bestimmung nicht gestattet, das Wasser ohne Verlust an gelöstem Gas zu wägen. Man benutzt hierzu zweckmässig die von R. Fresenius vorgeschlagene Flasche (Fig. 48). Dieselbe fasst 200 bis 300 ccm und ihr Hals geht in eine etwa 50 mm lange und 5 bis 6 mm weite Röhre über, an welcher eine Millimeterscala eingeätzt ist. Um die Flasche zu füllen, taucht man dieselbe unter den Wasserspiegel und schiebt ein enges Glasrohr durch den Hals, durch welches die Luft entweichen kann. Wenn das Wasser bis etwa in die Mitte der Scala gestiegen ist, verschliesst man den Hals mit dem Daumen, zieht die Flasche aus dem Wasser heraus und verschliesst sie sofort mit einem gut passenden Kautschukstopfen, den man zur Vorsicht mit einem Bindfaden überbindet. Es empfiehlt sich, drei oder vier solcher Flaschen zu füllen.

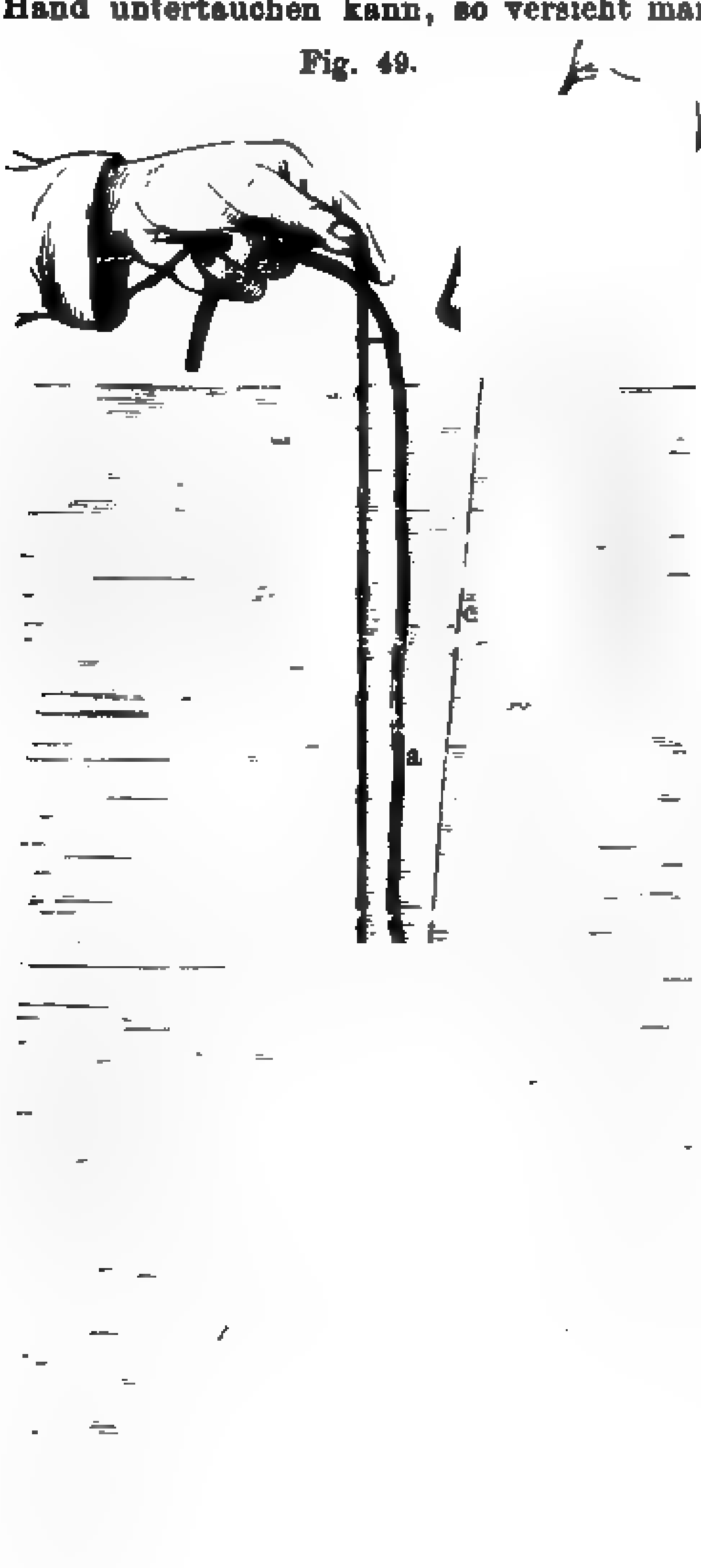
Fig 48.

Die Probenahme. Als Transportgefässe benutzt man am besten Flaschen mit eingeriebenen Glasstopfen, etwa acht Stück von 2 bis 3 Litern und vier Stück von 6 bis 7 Litern. Ausserdem hat man behufs Bestimmung der nur spurenweise vorkommenden Stoffe einige Schwefelsäureballons zu füllen. Die grösste Sorgfalt ist nicht allein auf das Reinigen der Gefässe, sondern auch beim Fassen der Proben selbst zu verwenden, damit weder Staub von der Oberfläche des

Wassers, noch trübende Bestandtheile von den Wänden des Bassins mit eingefüllt werden.

Ist die Quelle leicht zugänglich, so dass man die Flaschen mit der Hand untertauchen kann, so versieht man dieselben mit einem Kautschukstopfen, welcher, wie in Fig. 47 (S. 184), zwei Glasröhren trägt; jedoch giebt man der Röhre *c d* eine grössere Länge. Schliesst man nun die Oeffnung *a* während des Untertauchens mit dem Daumen und öffnet sie erst, wenn die Flasche sich genügend tief unter der Oberfläche befindet, so füllt sich die Flasche, ohne etwaigen Staub von der Oberfläche einzusaugen, während die Luft aus dem Rohre *cd*, dessen obere Oeffnung über dem Wasserspiegel herausragt, entweicht, ohne das Wasser zu beunruhigen und etwa zu trüben.

Fig. 49.



Denselben Zweck erreicht man, wenn das Wasser nicht mit der Hand erreichbar ist, oder wenn die Probe aus einer bestimmten Tiefe gefasst werden soll, mit Hülfe des Apparates Fig. 49.

Ein an einem übergeschobenen Blechmantel *e* (oder Netz) hängendes Gewicht bringt die Flasche zum Untersinken. Die Flasche selbst hängt an einer Schnur *d*, welche behufs Messung der Tiefe Knoten im Abstande von 20 cm trägt. Der Verschluss des Füllrohres *b* wird hier durch einen an

der Schnur *c* befestigten Korkstopfen bewirkt, den man durch einen Ruck an der Schnur im geeigneten Augenblicke entfernt. Die Luft strömt durch den Kautschukschlauch *a* über der Oberfläche des Wassers aus. Beim Aufziehen verschliesst man den Schlauch *a*, damit kein Wasser aus höher gelegenen Schichten in die Flasche eindringen kann.

Lässt sich eine Trübung des Wassers nicht umgehen, so wird es durch grosse Faltenfilter von reinem Papier in die Flaschen und Ballons filtrirt.

Finden sich in der Quelle oder in den Ausflussröhren schlammige Absätze oder fester Sinter vor, so werden Proben derselben in Stöpselgläsern gesammelt und zur Untersuchung mitgenommen.

Arbeiten im Laboratorium.

Bestimmung des specifischen Gewichtes. Hat man diese für gasreiche Wasser bereits an der Quelle vorbereitet (S. 185), so stellt man die Flasche (Fig. 48) mit einer anderen, etwas grösseren, mit destillirtem Wasser gefüllten und verkorkten Flasche mindestens 12 Stunden lang in einem Raume von ziemlich constanter Temperatur zusammen, so dass die Temperatur beider Flüssigkeiten eine gleiche wird. Dann notirt man den Stand der in der ersten Flasche befindlichen Flüssigkeit und bestimmt ihr Gewicht. Die Flasche wird nun entleert, mit destillirtem Wasser aus der zweiten Flasche ausgespült und bis zu derselben Marke, wie vorhin, angefüllt, worauf man das Gewicht aufs neue bestimmt. Da man das Gewicht der leeren Flasche sammt dem Kautschukstopfen kennt, so hat man nur die erste Wägung, vermindert um die Tara, durch die zweite Wägung, vermindert um die Tara, zu dividiren; der Quotient ist das specifische Gewicht des Mineralwassers.

Handelt es sich um ein gasarmes Wasser, so nimmt man die Bestimmung des specifischen Gewichtes mit Hülfe eines gewöhnlichen Pyknometers vor und benutzt hierzu das Wasser aus einer der an der Quelle gefüllten Flaschen.

Bestimmung der Gesammtkohlensäure. Dieselbe wird nach S. 126 ausgeführt, nachdem sie, wie auf S. 184 beschrieben, an der Quelle vorbereitet worden ist.

Bestimmung der freien und halbgebundenen Kohlensäure einerseits und der festgebundenen anderseits (nach W. Borchers [1]). Der von mir zur Bestimmung der Kohlensäure angegebene Apparat (siehe bei Kohlenstoff), welcher darauf beruht, das ausgetriebene Kohlendioxyd in gewogenem Natronkalk aufzufangen, ist von Borchers zur directen Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern benutzt worden, indem zunächst durch Kochen des Wassers

[1] Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 17, 353 (1878).

die freie und halbgebundene Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, worauf man die noch zu einfachen Carbonaten gebundene, nach Hinzufügung von Salzsäure, in ähnlicher Weise bestimmt.

Während aber das Austreiben der halbgebundenen Kohlensäure aus dem Calcium- und Magnesiumcarbonat durch Kochen ziemlich leicht zu erreichen ist, erfordert die Umwandlung von Hydrocarbonaten der Alkalien in normale Carbonate ein viel längeres Kochen. Liegt daher ein alkalisches Wasser vor, d. h. ein Wasser, welches Alkalihydrocarbonate enthält, was man leicht an der alkalischen Reaction des Wassers nach dem Kochen einer Probe erkennt, so ist auf den genannten Umstand Rücksicht zu nehmen.

Der Apparat muss für den vorliegenden Zweck etwas modificirt werden. Da es darauf ankommt, das Umfüllen und Messen der Proben, um Kohlensäureverlust zu vermeiden, möglichst schnell zu bewirken, so benutzt Borchers anstatt des runden Kochkolbens einen Erlenmeyer-Kolben, der im Verhältniss zu seiner Höhe einen möglichst geringen Durchmesser der Grundfläche besitzt und bis zur halben Höhe 300 ccm fasst.

Der Kolben trägt an dieser Stelle eine Marke, welche beim directen Einfüllen des Wassers aus einer Flasche zum Messen der Probe dient. Aus letzterem Grunde muss der Durchmesser des Kolbens an dieser Stelle möglichst gering sein. Um beim Füllen des Kolbens mit dem zu untersuchenden Wasser einen Kohlensäureverlust möglichst zu vermeiden, kühlt man die Mineralwasserflasche durch Einstellen in Eis stark ab, öffnet sie und verschliesst sie sofort mit einem Stopfen, welcher zwei Röhren nach Art einer Spritzflasche trägt, mit dem Unterschiede, dass das auf den Boden gehende Rohr aussen nicht zur Spitze ausgezogen ist. Man fasst die Flasche mit einem mit Eiswasser befeuchteten Tuche an, kehrt sie um und füllt den Kolben bis zur Marke, worauf man denselben unverzüglich mit dem im übrigen vorbereiteten Apparate verbindet. Während beim gewöhnlichen Gebrauche des Kohlensäureapparates das Kohlendioxyd in zwei Natronkalkröhren aufgefangen wird, hat Borchers für den vorliegenden Zweck die erste dieser Röhren durch einen Geissler'schen Kaliapparat ersetzt, welcher eine grössere Anzahl von Bestimmungen mit derselben Laugenmenge gestattet, sich leichter aufs neue füllen lässt und überdies das Ende der Operation deutlich anzeigt, wie sich weiter unten ergeben wird. Kaliapparat und Natronkalkrohr werden einzeln gewogen.

Man erhitzt nun das Wasser ganz allmählich zum Sieden und setzt das Kochen fort, bis die Lauge im Kaliapparate anfängt zurückzusteigen. Es ist dieses das Zeichen, dass keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wird. Man verbindet alsdann das Trichterrohr des Siedekolbens mit dem Luftreinigungsapparate und saugt unter fortwährendem, gelindem Sieden etwa 1 Liter Luft durch den Apparat. Alsdann unterbricht man den Luftstrom und kocht wieder bis zum Zurücksteigen der Kali-

lauge und leitet abermals 1 Liter Luft hindurch. Diese Operationen genügen, um aus Wassern, welche kein oder nur wenig Alkalicarbonat enthalten, sämmtliche freie und halbgebundene Kohlensäure in die Absorptionsapparate überzuführen.

Ist das Wasser aber reich an Natriumhydrocarbonat, so muss das Einleiten von Luft und nachheriges Kochen aus dem S. 188 angegebenen Grunde noch mehrmals wiederholt werden.

Die Gesammtzunahme des Gewichtes des Kaliapparates und des Natronkalkrohres ergiebt die Menge der freien und halbgebundenen Kohlensäure der angewandten Wasserprobe.

Zur Bestimmung der festgebundenen Kohlensäure bringt man die gewogenen Absorptionsapparate wieder an ihre Stelle und zersetzt die Carbonate durch Chlorwasserstoff, wobei man wie zur Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten verfährt.

Das vorstehende Verfahren eignet sich also zur directen Bestimmung der freien und halbgebundenen sowie der festgebundenen Kohlensäure eines Mineralwassers, während diese Verhältnisse sich bei der Mineralwasseranalyse sonst erst nach vollständiger Bestimmung der übrigen Bestandtheile aus dem nach S. 187 ermittelten Gesammtkohlensäuregehalt durch Rechnung ergeben (vergl. weiter unten). Durch Addition der freien, halbgebundenen und festgebundenen Kohlensäure erhält man aber auch eine Controle der nach dem Verfahren S. 187 gefundenen Gesammtkohlensäure. Als solche hat v. Gorup-Besanez die Methode mit Erfolg bei seiner Analyse der Schönbornsquelle bei Kissingen benutzt.

Fig. 50.

c

Enthält ein Mineralwasser ausser Kohlensäure noch Schwefelwasserstoff, so muss dem Wasser etwas Wasserstoffsuperoxyd, welches mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht wird, hinzugefügt werden.

Handelt es sich darum, die Kohlensäure zu bestimmen, welche in mit dem Gase übersättigtem Wasser enthalten ist, also diejenige Menge, welche in Flaschen oder Krügen sich unter stärkerem als Atmosphärendruck befindet, so kann man, falls die Gefässe mit Korkstopfen verschlossen sind, in folgender Weise verfahren. Man versieht einen scharf geschliffenen Korkbohrer mit einer kleinen Oeffnung *b* und verbindet die obere Oeffnung desselben durch einen gut überbundenen Stopfen, Winkelrohr und starken Gummischlauch mit dem Trocknungs- und Absorptionsapparate. Alsdann durchsticht man den Stopfen der Flasche vorsichtig mit dem Korkbohrer (Fig. 50), so weit, dass die seitliche Oeffnung *b* eben unter dem Korke

heraustritt. Die untere Oeffnung des Bohrers bleibt dabei durch das ausgestochene Stück Kork verschlossen, so dass das Kohlendioxyd nur durch die seitliche Oeffnung entweichen kann. Die Geschwindigkeit des Ausströmens regulirt man durch einen auf den Kautschukschlauch gesetzten Quetschhahn.

Hört die Gasentwicklung auf, so bohrt man mittelst eines dünnen Korkbohrers eine zweite Oeffnung in den Stopfen, führt ein Glasrohr hindurch, welches man bis in die Nähe der Wasseroberfläche schiebt und dessen äusseres Ende mit dem Luftreinigungsapparate verbunden wird. Nachdem man etwa eine Viertelstunde lang kohlensäurefreie Luft durch den Apparat gesogen hat, bestimmt man die Gewichtszunahme der Absorptionsapparate und erhält somit die unter dem herrschenden Atmosphärendruck frei gewordene Menge Kohlendioxyd.

Nach dieser Operation kann man mit Hülfe der Methode von Borchers die freie und halbgebundene sowie die festgebundene Kohlensäure bestimmen.

Bestimmung der Gesammtmenge der festen Bestandtheile. Die zu verdampfende Menge Wasser richtet sich nach dem Gehalte desselben an fixen Bestandtheilen; man wird bei salzreichen Wassern etwa 300 bis 500 ccm, bei salzarmen bis zu 2 Litern verwenden. Die Operation wurde S. 103 beschrieben. Ueber die Höhe der Temperatur, bei welcher der Rückstand vor der Wägung getrocknet werden soll, vergl. das S. 104 Ausgeführte. Mohr empfahl das Trocknen bei 160°, R. Fresenius bei 180° und Kubel-Tiemann erhitzen auf 100°, auch wohl auf 170 bis 180°, ein einheitliches Verfahren besteht also nicht. Die Bestimmung des Abdampfrückstandes dient somit nur zur Beurtheilung des Salzreichthums eines Wassers im allgemeinen und zum Vergleich mit dem eines anderen Wassers. Als Controle für die Summe der bei den Einzelbestimmungen gefundenen Bestandtheile kann dieselbe aus den S. 104 erörterten Gründen nicht betrachtet werden. Die Zusammenstellungen der Analysen zeigen Differenzen bald in dem einen, bald in dem anderen Sinne.

Eine bessere Uebereinstimmung erhält man, wenn man den Abdampfrückstand mit Schwefelsäure behandelt und dann folgende Rechnung anstellt. Durch Erhitzen mit Schwefelsäure und nachfolgendes Glühen werden die Alkalien, die alkalischen Erden, Magnesia und Mangan in Sulfate verwandelt, während die Kieselsäure unverändert, Eisen und Aluminium als Oxyde zurückbleiben. Das Gewicht des so behandelten Rückstandes wird bestimmt.

Berechnet man nun anderseits die bei den Einzelbestimmungen gefundenen Mengen der Alkalien, alkalischen Erden, der Magnesia und des Mangans auf normale Sulfate um, und addirt zur Summe dieser Sulfate das Gewicht der Kieselsäure, des Eisenoxyds und der Thonerde, so muss die Summe gleich dem Gewichte des mit Schwefelsäure behandelten Rückstandes sein. Ist Phosphorsäure gefunden worden,

und zwar weniger als zur Sättigung der Thonerde erforderlich ist, so ist im geglühten Sulfatrückstande Aluminiumphosphat anzunehmen, weshalb man die Phosphorsäure (P_2O_5) zur Summe der berechneten Sulfate zu addiren hat.

Wäre dagegen nach der Bindung an die Thonerde noch freie Phosphorsäure übrig, so bindet man, nach R. Fresenius, diese an Natrium in Form von Natriumpyrophosphat (weil Schwefelsäure in der Glühhitze von Phosphorsäure ausgetrieben wird), addirt diese Menge Natriumpyrophosphat zu der Sulfatsumme und zieht dafür eine Menge Natriumsulfat ab, welche dem im Natriumpyrophosphat enthaltenen Natrium äquivalent ist [1]).

Die vorstehende, auf die Phosphorsäure bezügliche Berechnung gilt für alkalische Mineralwasser; bei Wassern, welche wenig oder kein Alkali enthalten, müsste diese Umrechnung auf das Calcium anstatt auf das Natrium geschehen, falls man nicht (wie weiter unten erörtert) Alkalicarbonat beim Eindampfen zusetzt.

Zur Umwandlung des Abdampfrückstandes in Sulfate erhitzt man denselben zunächst mit Wasser und ein wenig Salzsäure, bis alle Carbonate zersetzt sind, und verdampft alsdann auf Zusatz eines geringen Ueberschusses an verdünnter Schwefelsäure zur Trockne. Schliesslich verjagt man die überschüssige Schwefelsäure durch längeres Erhitzen bei gelinder Rothgluth und unter öfterem Zusatz von etwas festem Ammoniumcarbonat, bis Gewichtsconstanz erreicht ist.

Es wurde oben gesagt, dass das Gewicht des Abdampfrückstandes nicht als Controle dienen kann. Dies ist noch weniger der Fall bei salinischen Wassern, d. h. bei solchen, welche kein Alkalihydrocarbonat enthalten. In diesem Falle scheidet sich Chlormagnesium als solches beim Abdampfen ab und kann beim Erhitzen auf 180° zersetzt werden derart, dass Chlorwasserstoff verflüchtigt wird. Will man diesen geringen Fehler vermeiden, so setzt man nach Fr. Mohr während des Abdampfens eine geringe gewogene Menge von reinem, geglühtem Natriumcarbonat hinzu, was zur Folge hat, dass, wie bei den alkalischen Wassern, das Chlor an Natrium gebunden, im Abdampfrückstande zurückbleibt.

Die Bestimmung der Schwefelsäure wird nach S. 125 ausgeführt. Ist man genöthigt, grössere Mengen Wasser zu concentriren oder zu verdampfen, so muss vor dem Zusatz des Chlorbaryums filtrirt werden. Ist das Wasser ein Schwefelwasser, so ist nach S. 183 zu verfahren.

Die Bestimmung des Chlors geschieht am besten auf gewichtsanalytischem Wege nach S. 120. Ein chlorreiches Wasser kann direct mit Salpetersäure angesäuert und mit Silbernitrat gefällt werden. Das gefällte Chlorsilber enthält bei einem Gehalte des Wassers an Brom

---

[1]) Enthält das Wasser genug Eisen, so kann man die Phosphorsäure auch an dieses binden, da das Eisenoxyd sich der Phosphorsäure gegenüber wie die Thonerde verhält.

und Jod die diesen Halogenen entsprechenden Mengen ihrer Silberverbindungen. Letztere werden nach dem gefundenen Gehalte an Brom und Jod berechnet und vom Gesammtgewichte des Niederschlages abgezogen, wonach die Berechnung des Chlors erfolgt.

Schwefelwasser erwärmt man zur Oxydation der Schwefelverbindungen vorher mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd.

Bestimmung von Brom, Jod, Fluor und Bor. Da diese Körper nur in minimalen Mengen vorkommen und ihre Bestimmung deshalb die Verdampfung einer grossen Wassermenge erfordert, so führt man dieselbe am besten in einer und derselben Probe aus. Man verdampft den Inhalt eines an der Quelle gefüllten grossen Ballons (50 bis 70 Liter) in einem verzinnten Kupferkessel oder besser in einem Gefäss aus Nickel, indem man dafür sorgt, dass das Wasser durch Zusatz von etwas Natriumcarbonat fortwährend alkalisch bleibt. Dieser Zusatz ist bei alkalischen Mineralwassern nicht nöthig.

Den erhaltenen Rückstand digerirt man wiederholt mit grösseren Mengen von destillirtem Wasser und bringt den in Wasser unlöslichen Theil auf ein Filter. Derselbe enthält die Carbonate und Sulfate von Calcium, Baryum, Strontium, Magnesium, ferner Eisen, Mangan, Kieselsäure, Phosphorsäure und die ganze Menge von Fluor als Fluorcalcium. Durch Behandeln mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure geht alles in Lösung, ausser Fluorcalcium, den Erdsulfaten und der Kieselsäure. Man schmelzt diesen Rückstand im Platintiegel mit Natriumcarbonat [1]) und laugt die Schmelze mit Wasser aus, wobei Natriumsilicat und Fluornatrium in Lösung gehen, während die Erdcarbonate zurückbleiben.

Die Lösung wird zur Abscheidung der Kieselsäure mit Ammoniumcarbonat versetzt und längere Zeit im Wasserbade erwärmt. Nachdem man die Kieselsäure abfiltrirt hat, verdampft man zur Trockne und löst den Rückstand in heissem Wasser auf. In dieser Lösung befindet sich aber neben Fluornatrium immer noch eine geringe Menge Kieselsäure, welche man als Zinksilicat abscheiden kann. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung mit etwas Natriumcarbonat und fügt eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak in geringem Ueberschuss hinzu (s. Bd. I, S. 615). Man verdampft im Wasserbade, bis der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, und filtrirt den aus Zinkoxyd und Zinksilicat bestehenden Niederschlag ab. Die Lösung wird nun zum Fällen des Fluors in einer Platin- oder Porcellanschale zum Sieden erhitzt, mit Chlorcalciumlösung versetzt und danach noch einige Zeit im Kochen erhalten. Nachdem die Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, decantirt man dieselbe durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch Decantation mit heissem Wasser aus. Letzterer,

[1]) Das Schmelzen darf nur bei schwacher Rothgluth geschehen, weil sich sonst Fluoralkali verflüchtigen kann.

welcher aus einem Gemenge von Calciumcarbonat und Fluorcalcium besteht, wird im Platintiegel geglüht, mit Essigsäure (zur Auflösung des Carbonats) übergossen und zur Trockne verdampft. Schliesslich zieht man das Calciumacetat durch Wasser aus, glüht und wägt das reine Fluorcalcium.

Die durch Digeriren des Abdampfrückstandes erhaltene wässerige Lösung dient zur Bestimmung von Bor, Jod und Brom. Man verdampft dieselbe zur Trockne und theilt den Rückstand durch Wägen in zwei annähernd gleiche Theile. Die eine Hälfte bringt man zur Bestimmung des Bors in den Kolben der Fig. 62, Bd. I, fügt, wie S. 612 daselbst angegeben ist, die Mischung von Methylalkohol und Schwefelsäure hinzu und destillirt die Borsäure nach der Methode von Thaddeeff über, wonach die Bestimmung als Borfluorkalium erfolgt.

Zur Bestimmung von Jod und Brom bringt man die andere Hälfte des Abdampfrückstandes in den Zersetzungskolben des Apparates zur Trennung der Halogene, und treibt zunächst das Jod mit Schwefelsäure und Natriumnitrit, und danach das Brom mit Kaliumpermanganat aus, nach der Methode von Jannasch und Aschoff.

Die Bestimmung der Salpetersäure wird nach S. 135 ausgeführt.

Zur Bestimmung des Ammoniaks dampft man 1 bis 2 Liter Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure bis auf einen geringen Rest ein und destillirt denselben mit Kalilauge nach S. 869, Bd. I, wobei man das Ammoniak entweder in verdünnter Chlorwasserstoffsäure auffängt und als Ammoniumplatinchlorid bestimmt, oder dasselbe in $\frac{n}{100}$-Säure leitet und den Säureüberschuss mit $\frac{n}{100}$-Ammoniak oder -Natronlauge zurücktitrirt.

Bestimmung von Kieselsäure und Phosphorsäure, von Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium. Die Menge des abzudampfenden Wassers richtet sich nach dem Gehalt an festen Bestandtheilen. Man verdampft z. B. 5 Liter des an der Quelle klar eingefüllten Wassers auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure in einer Platinschale zur Trockne, wobei etwa in der Flasche abgesetztes Calciumcarbonat und Eisenhydroxyd in verdünnter Chlorwasserstoffsäure gelöst und zu dem Inhalte der Schale gefügt wird. Nachdem man die Kieselsäure durch Erhitzen auf etwa 120° in den unlöslichen Zustand übergeführt hat, befeuchtet man den Rückstand mit Chlorwasserstoffsäure, erwärmt auf dem Wasserbade und verdünnt mit Wasser. Die Kieselsäure wird ausgewaschen und sammt der S. 194 erhaltenen geringen Menge aufs Filter gebracht, nach S. 105 geglüht und auf Reinheit geprüft.

Bleibt bei letzterer Prüfung ein Rückstand, so kann derselbe aus Baryum- und Strontiumsulfat und Titansäure bestehen. Man schmelzt den Rückstand mit Kaliumhydrosulfat, laugt die Schmelze mit

kaltem Wasser aus, filtrirt und scheidet durch anhaltendes Kochen des Filtrats die Titansäure aus, welche in der Phosphorsalzperle zu prüfen ist.

Den unlöslichen Rückstand (Baryum-[1]) und Strontiumsulfat) bewahrt man einstweilen auf.

Aus dem von der Kieselsäure erhaltenen Filtrate werden zunächst Eisen, Aluminium und Phosphorsäure zusammen abgeschieden. Man oxydirt das Eisen durch Erwärmen mit etwas Salpetersäure und versetzt (am besten in einer Platinschale) mit Ammoniak. Nach unvollständigem Auswaschen der Hydroxyde und Phosphate von Eisen und Aluminium löst man dieselben in Chlorwasserstoffsäure und erhält hierbei gewöhnlich noch einen geringen Rückstand von Kieselsäure (vergl. Bd. I, S. 587), welcher der Hauptmenge (S. 193) zuzufügen ist. Im Filtrate wird die Fällung von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure durch Ammoniak wiederholt[2]), deren Trennung nach einer der nachstehenden Methoden vorgenommen werden kann.

Nach Berzelius mengt man den ausgewaschenen und getrockneten Niederschlag mit der sechsfachen Menge eines Gemisches von 6 Thln. Natriumcarbonat und $1^1/_2$ Thln. (durch Fällung dargestellter) Kieselsäure und schmelzt die Mischung längere Zeit bei starker Rothgluth im Platintiegel. Behandelt man die Schmelze bis zum gänzlichen Zerfallen mit Wasser, fügt Ammoniumcarbonat hinzu und erwärmt, so bleiben Eisenoxyd, Aluminium-Natriumsilicat und die überschüssige Kieselsäure ungelöst, während die Phosphorsäure an Natrium gebunden in Lösung geht. Eine geringe Menge von Kieselsäure, welche in die Lösung übergeht, wird beim Verdampfen der Lösung mit Salzsäure bis zur Trockne abgeschieden. In der wässerigen, filtrirten Lösung des Rückstandes fällt man die Phosphorsäure mit Magnesiamischung.

Den Rückstand von Eisenoxyd und Aluminium-Natriumsilicat digerirt man mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure und scheidet die Kieselsäure durch Abdampfen ab. Man löst in Salzsäure und Wasser, filtrirt die Kieselsäure ab und giesst das zum Kochen erhitzte Filtrat in eine in einer Platinschale kochende Lösung von 1 Thl. Natriumhydroxyd (aus Natrium bereitet) in 2 Thln. Wasser. Durch Kochen der Flüssigkeit geht die Thonerde in Lösung und kann nach Abfiltriren des Eisenhydroxyds und nach Ansäuern mit Salzsäure mit Ammoniak gefällt werden.

---

[1]) Die Gegenwart von gelöstem Baryumsulfat in chlornatriumreichen (muriatischen) Mineralwassern erklärt sich nach R. Fresenius u. W. Hintz [Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 182 (1896)] aus der Löslichkeit des Baryumsulfats in Chlornatriumlösung. — [2]) Die doppelte Fällung mit Ammoniak genügt in diesem Falle und ist anderen Trennungsverfahren, welche auf der Abscheidung basischer Salze beruhen, vorzuziehen, weil bei den geringen Eisenmengen eine genaue Neutralisirung der Lösung kaum durchzuführen ist und die sich hieraus ergebenden Fehler grösser werden können als beim obigen Verfahren.

Das alkalihaltige Eisenhydroxyd löst man in Salzsäure, wonach man das Eisen mit Ammoniak fällt und als Oxyd bestimmt.

Eine andere Trennung von Eisen, Aluminium und Phosphorsäure beruht auf der Ausfällung des Eisens in ammoniakalischer Tartratlösung mittelst Schwefelammonium. Man löst den durch doppelte Fällung mit Ammoniak erhaltenen Niederschlag (S. 194) in Salzsäure, versetzt mit (thonerdefreier) Weinsäure und darauf mit Ammoniak, wodurch eine klare Lösung entsteht. Diese wird in einem kleinen Kolben mit wenig Schwefelammonium und so viel Wasser versetzt, dass der Kolben fast ganz angefüllt ist. Nachdem der gut verschlossene Kolben so lange gestanden hat, bis die Flüssigkeit rein gelb geworden ist, filtrirt man das Schwefeleisen ab, löst es in Salzsäure und fällt die mit Salpetersäure oxydirte Lösung mit Ammoniak.

Thonerde und Phosphorsäure befinden sich in dem vom Schwefeleisen getrennten Filtrate. Man dampft dasselbe auf Zusatz von thonerdefreiem Natriumcarbonat in einer Platinschale zur Trockne und erhitzt den Rückstand auf Zusatz von etwas Salpeter zur Zerstörung der Weinsäure. Alsdann löst man in Wasser auf Zusatz von Chlorwasserstoffsäure, filtrirt und fällt mit Ammoniak. Ist, wie in der Regel, Phosphorsäure im Ueberschuss vorhanden, so besteht der geglühte Niederschlag aus Aluminiumphosphat ($AlPO_4$), aus welchem sich der Thonerdegehalt berechnen lässt. In diesem Falle bestimmt man den Rest der Phosphorsäure im Filtrat mittelst Ammoniummolybdat und rechnet den im gewogenen Aluminiumphosphat enthaltenen Theil hinzu.

Giebt dagegen das Filtrat vom Aluminiumniederschlage keine Reaction mehr auf Phosphorsäure, so ist die Zusammensetzung des Niederschlages unbestimmt. In diesem Falle löst man den gewogenen Niederschlag in Salpetersäure, bestimmt die Phosphorsäure und zieht dieselbe vom Gesammtgewicht des Aluminiumniederschlages ab, um die Thonerde zu erhalten.

Das auf S. 194 nach der doppelten Fällung des Eisens erhaltene ammoniakalische Filtrat enthält Mangan, die alkalischen Erden und Magnesia. Man versetzt dasselbe in einem Erlenmeyerkolben mit einem geringen Ueberschuss von Schwefelammonium zur Fällung des Mangans, füllt den Kolben mit ausgekochtem, destillirtem Wasser an und verschliesst ihn luftdicht. Diese Vorsicht ist nöthig, um eine Ausscheidung von Calciumcarbonat zu vermeiden. Da das Schwefelmangan indess immer eine geringe Menge Calciumcarbonat enthält, so löst man es in Essigsäure (wobei etwa vorhandenes Zink, Kobalt und Nickel zurückbleiben) und wiederholt die Fällung mit Schwefelammonium. Das Schwefelmangan wird auf Zusatz von Schwefel im Rosetiegel geglüht.

Das zuletzt erhaltene Filtrat wird mit dem von der ersten Schwefelmanganfällung erhaltenen vereinigt und das Ganze nach dem Ansäuern mit Salzsäure erhitzt, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach Schwefel-

13*

wasserstoff riecht. Man filtrirt den Schwefel ab, neutralisirt mit Ammoniak und fügt Ammoniumoxalat im Ueberschuss hinzu, wodurch Calciumoxalat gefällt wird. Hat sich der Niederschlag abgesetzt, so wird derselbe abfiltrirt, ausgewaschen, in Salzsäure gelöst und durch Zusatz von Ammoniak und etwas Ammoniumoxalat aufs neue hervorgerufen. Das Calciumoxalat wird durch Glühen in Calciumoxyd übergeführt und gewogen.

Das Calciumoxyd kann trotz der doppelten Fällung immer noch etwas Magnesia enthalten. In demselben befinden sich aber ausserdem Baryum und Strontium, von welchen eventuell Theile bei der Kieselsäure (S. 194) gefunden wurden. Man wandelt die dort erhaltenen Sulfate zunächst durch Schmelzen mit Natriumcarbonat in Carbonate um und vereinigt letztere mit dem gewogenen Calciumoxyd. Alsdann löst man die Oxyde und Carbonate in möglichst wenig Salpetersäure und verfährt zur Trennung von Calcium, Strontium und Baryum, wie Bd. I, S. 793 unter a) angegeben ist.

Die beigemengte Magnesia befindet sich als Nitrat neben dem Calciumnitrat im ätheralkoholischen Auszuge. Man verdampft denselben zur Trockne, löst in Chlorwasserstoffsäure, verdampft aufs neue, löst in Wasser und fällt das Calcium als Oxalat.

Das Filtrat vom Calciumoxalat verdampft man zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen, löst in verdünnter Salzsäure und fügt die Lösung zu der im Folgenden erhaltenen Hauptlösung der Magnesia.

Die Hauptmenge des Magnesiums befindet sich in den vereinigten Filtraten, welche von der doppelten Fällung des Calciumoxalats erhalten wurden (S. 196). Dieselben enthalten aber auch noch geringe Mengen von Kalk. Man verdampft die Flüssigkeit in einer Platinschale zur Trockne, verjagt die Ammoniumsalze, löst in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, fügt die vorhin erhaltene Magnesiumlösung hinzu und fällt das Magnesium als Ammonium - Magnesiumphosphat (Bd. I, S. 830).

Den gewogenen Rückstand von Magnesiumpyrophosphat löst man in Chlorwasserstoffsäure, fällt mit Ammoniak und löst wieder in Essigsäure. Aus dieser Auflösung wird das Calcium als Oxalat gefällt.

Wenn es sich darum handelt, das gefundene Calcium- und Magnesiumoxyd, behufs Aufstellung der Analysenresultate, an Säuren zu binden, so ist bei einem alkalischen, d. h. alkalicarbonathaltigen Wasser keine andere Combination denkbar, als die beiden Metalle in Form von Carbonaten bezw. Hydrocarbonaten aufzuführen; denn im natürlichen Zustande des Wassers können die beiden Elemente neben Alkalicarbonat nur als Carbonate durch Kohlensäure in Lösung gehalten werden.

Bei einem salinischen Wasser hingegen können Calcium und Magnesium, ausser in der Form von Hydrocarbonaten, auch noch als

lösliche Salze anderer Säuren, z. B. als Sulfate oder Chloride, vorkommen, und letztere Verbindungen müssen daher, um den Charakter eines salinischen Wassers bei der Aufstellung der Resultate hervortreten zu lassen, gesondert bestimmt werden.

Während es daher bei der Analyse eines alkalischen Wassers genügt, den Gesammtgehalt an Calcium und an Magnesium zu bestimmen, kommt es bei salinischen Wassern darauf an, ausserdem noch die Mengen von Calcium und Magnesium festzustellen, welche nach dem Kochen des Wassers in Lösung bleiben. Kocht man nun ein Wasser, welches Calcium- und Magnesiumhydrocarbonat enthält, so werden die einfachen Carbonate, infolge ihrer Umsetzungen mit anderen Salzen, nicht vollständig ausgefällt, sondern es geht ein Theil derselben in Lösung und wird daher mit den übrigen löslichen Calcium- und Magnesiumsalzen zusammen bestimmt. Diese Umsetzungen, infolge deren nicht alles Calcium- und Magnesiumcarbonat beim Kochen gefällt wird, finden auch in alkalischen Wassern statt, sind aber hier ohne Bedeutung, weil man die Carbonate aus dem Gesammtgehalte an Calcium und Magnesium berechnet. Bei salinischen Wassern findet die Umsetzung beim Kochen besonders zwischen dem fast immer vorhandenen Chlorammonium und dem Calciumcarbonat statt, wodurch also eine dem Chlorammonium entsprechende Menge Chlorcalcium in Lösung geht.

Der hierdurch verursachte Fehler wird noch dadurch etwas vergrössert, dass Calciumcarbonat nicht vollständig in Wasser unlöslich ist, weshalb man um so mehr ein Auswaschen der gefällten Erdcarbonate vermeiden muss. Nach R. Fresenius verfährt man daher in folgender Weise. Man wägt eine etwa 1500 ccm fassende Kochflasche, bringt 1000 g Mineralwasser in dieselbe und erhitzt das Wasser, unter häufigem Ersatz des verdampften durch destillirtes, eine Stunde lang zum Sieden. Nach dem Erkalten wird gewogen und mit Hülfe der Tara das Gewicht (J) des Inhalts der Kochflasche bestimmt. Man filtrirt die ganze Flüssigkeit durch ein trockenes Filter, ohne den Niederschlag auszuwaschen, wägt das Filtrat (F) und bestimmt dessen Gehalt an Kalk (a) durch doppelte Fällung mit Ammoniumoxalat. Der in den 1000 g Mineralwasser nach dem Kochen gelöste Kalk ergiebt sich alsdann aus der Proportion $F : a = J : x$, zu $x = a \frac{J}{F}$.

Der Rechenfehler, welcher dadurch entsteht, dass man das Gewicht des Niederschlages der Erdcarbonate vernachlässigt, ist erfahrungsgemäss unbedeutend.

Was nun die Magnesia betrifft, so ist die Bestimmung der löslichen Salze derselben, welche neben dem durch Kohlensäure in Lösung gehaltenen Carbonat in natürlichem Wasser vorhanden sind, durch den Kochversuch noch viel ungenauer als die entsprechende Bestimmung beim Kalk.

Magnesiumhydrocarbonat fällt schon aus reinem Wasser durch Kochen nicht vollständig als Carbonat aus, noch weniger, wenn das Wasser Chlornatrium, und ganz unvollständig, wenn dasselbe Chlorammonium enthält. Man begnügt sich damit, wie weiter unten bei der Aufstellung der Resultate gezeigt wird, die Vertheilung der Magnesia auf die verschiedenen Säuren zu berechnen.

Von den in salinischen Wassern enthaltenen geringen Mengen von Baryum und Strontium nimmt man mit R. Fresenius an, dass sie als Sulfate vorhanden und durch Chlornatrium in Lösung gehalten sind. Aus dem Kochversuche lassen sich keine Schlüsse auf die Vertheilung derselben an die Säuren ziehen.

Bestimmung von Kalium und Natrium. Bei kochsalzreichen Mineralwassern reicht für diese Bestimmung der Inhalt einer oder zweier Flaschen aus, während im anderen Falle ein grösseres Quantum Wasser verarbeitet werden muss. Man verdampft dasselbe in einer Porcellanschale bis auf einen kleinen Rest und fällt diesen in der Siedehitze mit Barytwasser (S. 112). Das Filtrat wird in einer Platinschale verdampft, der Rückstand in möglichst wenig Wasser gelöst und die Hauptmenge des überschüssigen Baryts im Filtrate durch Ammoniak- und Ammoniumcarbonat abgeschieden. Die vom Baryumcarbonat abfiltrirte Lösung verdampft man in einer Platinschale, entfernt die Ammoniumsalze durch schwaches Glühen und versetzt die wässerige Lösung des Rückstandes wieder mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Erhält man hierdurch noch einen Niederschlag von Baryumcarbonat, so behandelt man das Filtrat wieder wie vorhin und setzt das Eindampfen und Fällen so lange fort, als durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat noch eine Fällung entsteht. Zuletzt verdampft man, verjagt die Ammoniumsalze und löst in Wasser.

Diese Lösung enthält indess neben den Chloralkalien immer noch geringe Mengen von Magnesia, weil das durch Barytwasser gebildete Magnesiumhydroxyd in den Lösungen der Alkalisalze etwas löslicher ist als in Wasser. Man digerirt deshalb die Lösung in einer Platinschale zwei Stunden hindurch mit etwas frisch gefälltem Quecksilberoxyd [1]) (vergl. Bd. I, S. 835) und filtrirt. Durch diese Behandlung wird Chlormagnesium in Oxyd umgewandelt, während eine entsprechende Menge Quecksilber als Chlorid in Lösung geht. Man verdampft das

---

[1]) Volhard [Ann. d. Chem. u. Pharm. 198, 330 (1879)] stellt reines Quecksilberoxyd in folgender Weise dar. Man reibt käufliches Quecksilberchlorid mit $^1/_{10}$ seines Gewichtes Quecksilberoxyd innig zusammen und sublimirt auf dem Sandbade aus einer Porcellanschale in einen Glastrichter. Das leicht flüchtige Chlorid sublimirt, während die verunreinigenden Metalle als Oxyde zurückbleiben. Aus einer Lösung des reinen Chlorids wird das Oxyd mit eisenfreier Natronlauge gefällt und vollkommen ausgewaschen, so dass 4 bis 5 g des trockenen Oxyds beim Verdampfen in einer Platinschale keinen durch die Wage oder das Auge bemerkbaren Rückstand hinterlassen.

Filtrat vom überschüssigen Quecksilberoxyd in einer Platinschale zur Trockne, verjagt durch schwaches Erhitzen die geringe Menge Quecksilberchlorid und löst den Rückstand in wenig Wasser. Die Lösung wird auf Zusatz von etwas Chlorwasserstoffsäure im gewogenen Platintiegel zur Trockne verdampft und der vollständig trockene Rückstand im gut verschlossenen Tiegel bis zur schwachen Rothgluth erhitzt, wonach die Chloralkalien gewogen werden. Dieselben bestehen aus Chlorkalium, Chlornatrium, und bei einem Gehalt des Wassers an Lithium auch aus dem Chlorid dieses Metalls. Letzteres wird, wie weiter unten angegeben, in einer besonderen Wassermenge bestimmt. Die Chloralkalien sind aber stets noch durch geringe Mengen von Magnesium verunreinigt. Man fällt zunächst das Kalium mit Platinchlorwasserstoffsäure (Bd. I, S. 841), dampft die vom Kaliumplatinchlorid abfiltrirte Lösung zur Verjagung des Alkohols im Wasserbade ab und entfernt das Platin. Dieses kann entweder auf elektrolytischem Wege (Bd. I, S. 263) oder durch Schwefelwasserstoff, oder auch nach Laspeyres durch Wasserstoff bewirkt werden. Zu letzterem Zweck spült man den Rückstand in einen langhalsigen Kolben, verdrängt die Luft aus demselben durch Kochen und leitet unter fortgesetztem Erwärmen Wasserstoffgas durch die Flüssigkeit, wodurch alles Platin als solches gefällt wird. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden ist, filtrirt man das Platin ab und fällt im Filtrate das Magnesium wie gewöhnlich. Das gewogene Magnesiumpyrophosphat wird auf Magnesiumoxyd [1]) berechnet und von dem Gewichte der Chloralkalien abgezogen.

Bestimmung des Lithiums und Nachweis von Cäsium und Rubidium. Gewöhnlich enthalten die Mineralwasser nur geringe Mengen von Lithiumverbindungen, so dass man zu deren Bestimmung grössere Mengen von Wasser abdampfen muss. Man verdampft daher den Inhalt eines Ballons, eventuell auf Zusatz von Natriumcarbonat (vergl. S. 192) und extrahirt den durch Kochen entstandenen Niederschlag wiederholt mit Wasser. Das Filtrat wird concentrirt, mit Chlorwasserstoffsäure schwach angesäuert und in der Kälte mit Platinchlorwasserstoffsäure gefällt (Bd. I, S. 865). Der erhaltene Niederschlag enthält Kalium-, Rubidium- und Cäsiumplatinchlorid, während Natrium- und Lithiumplatinchlorid in Lösung gehen.

Die qualitative Trennung des Rubidiums und Cäsiums von Kalium, behufs Nachweises der ersteren, beruht auf der leichteren Löslichkeit des Kaliumplatinsalzes in Wasser (Bd. I, S. 865). Man filtrirt nach 24stündigem Stehen ab und kocht die Platinsalze in einer Platinschale

[1]) Wenn man bei dem vorsichtigen Erhitzen der Chloralkalien auch nicht sicher sein kann, dass alles Chlormagnesium in Oxyd verwandelt wird, so macht man doch, in anbetracht der leichten Zersetzbarkeit des Chlorids, einen geringeren Fehler, wenn man auf Oxyd, als wenn man auf Chlorid umrechnet.

25- bis 30mal mit kleinen Mengen Wasser aus, wobei man jedesmal nur so viel Wasser zugiebt, dass der Niederschlag eben damit bedeckt wird, und decantirt die heissen Lösungen, welche die Hauptmenge des Kaliumdoppelsalzes enthalten. Scheidet sich nach dem Erkalten der Lösungen ein Niederschlag aus, so wird derselbe nochmals in gleicher Weise behandelt und das nicht Gelöste mit dem ersten Rückstande vereinigt. Nachdem man die Doppelsalze durch gelindes Glühen reducirt hat, laugt man das Platin mit Wasser aus und prüft die Lösung spectralanalytisch auf Rubidium und Cäsium.

Zur Bestimmung des Lithiums scheidet man aus der oben erhaltenen alkoholischen Lösung nach Verjagen des Alkohols das Platin elektrolytisch oder durch Schwefelwasserstoff oder durch Wasserstoff (s. S. 199) ab und kocht das Filtrat zur Entfernung von Schwefelsäure und Magnesia mit Barytwasser. Nachdem man das Filtrat von dem hierbei erhaltenen Niederschlage durch Ammoniak und Ammoniumcarbonat vom überschüssigen Baryum befreit hat, verdampft man die mit Salzsäure angesäuerte Lösung in einer Platinschale und verjagt die Ammoniumsalze durch gelindes Glühen, wobei gleichzeitig etwa noch vorhandenes Chlormagnesium in Magnesiumoxyd übergeführt wird. Den Rückstand, welcher also hauptsächlich aus Chlornatrium und Chlorlithium besteht, zieht man wiederholt mit einer Mischung von absolutem Alkohol und Aether aus, wodurch das Lithiumsalz allein in Lösung geht. Diese Operation wird so lange fortgesetzt, bis eine kleine Probe des Filtrats keine Flammenreaction auf Lithium mehr zeigt. Man verdunstet den Alkohol im Wasserbade, löst den Rückstand in Wasser und versetzt die Lösung mit etwas Ammoniak und Ammoniumcarbonat. Entsteht hierdurch ein Niederschlag, so wird derselbe abfiltrirt, das Filtrat verdampft und der Rückstand nochmals mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat geprüft.

Den schliesslich erhaltenen Rückstand löst man in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, verdampft und behandelt den scharf getrockneten Rückstand mit Aether und Alkohol. Die hierbei etwa noch zurückbleibende geringe Menge von Chlornatrium wird abfiltrirt und das Lithium im Filtrate als Sulfat bestimmt (Bd. I, S. 863).

Qualitative Untersuchung des Sinters. Eine Anzahl Metalle sind in so geringer Menge in den Mineralwassern enthalten, dass zur Nachweisung derselben in den meisten Fällen selbst grössere Quantitäten von Wasser kaum genügen würden. Dahin gehören die Metalle: Kupfer, Wismuth, Blei, Arsen, Antimon, Zinn, Mangan, Kobalt, Nickel, Zink, meist auch Baryum, Strontium und Titan. Zur Nachweisung dieser Körper eignet sich aber der an der Quelle gesammelte Absatz oder Sinter, nachdem man ihn durch Auswaschen mit destillirtem Wasser von dem anhängenden Mineralwasser vollständig gereinigt hat.

Man zersetzt eine zu feinem Pulver zerriebene Probe des Sinters

mit Chlorwasserstoffsäure, dampft ab, löst den Rückstand in verdünnter Chlorwasserstoffsäure und filtrirt.

Ein stärkeres Erhitzen des Rückstandes behufs völliger Abscheidung der Kieselsäure ist hier nicht rathsam, weil sich dabei Zinnchlorid verflüchtigen könnte. Für die Kieselsäure hat die unvollständige Abscheidung nur die Folge, dass ein Theil derselben in Lösung bleibt und sich später mit dem Eisen etc. ausscheidet, was aber für die qualitative Analyse ohne Bedeutung ist.

Das Filtrat erhitzt man auf etwa 70°, fällt mit Schwefelwasserstoff und oxydirt den Sulfidniederschlag zur Zerstörung der mitgefällten organischen Substanzen mit rauchender Salpetersäure. Zur Trennung von Arsen, Antimon und Zinn von den übrigen Sulfiden neutralisirt man die Flüssigkeit mit Kalilauge und digerirt mit Schwefelnatrium. In der abfiltrirten Lösung der Sulfosalze werden die genannten drei Metalle in bekannter Weise nachgewiesen.

Die bei der Schwefelnatriumbehandlung ungelöst bleibenden Sulfide werden in Salpetersäure gelöst und Blei, Kupfer und Wismuth nach dem gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse von einander getrennt.

Das vom Schwefelwasserstoffniederschlage erhaltene Filtrat enthält Mangan, Kobalt, Nickel und Zink; dasselbe wird mit Ammoniak und Schwefelammonium gefällt und der Niederschlag wie gewöhnlich untersucht.

Baryum, Strontium und Titan sind in dem bei der ersten Behandlung des Sinters mit Chlorwasserstoffsäure erhaltenen Rückstande nach dem gewöhnlichen Verfahren zu suchen (vergl. S. 193).

Bestimmung der in Mineralwassern gelösten und frei ausströmenden Gase.

Die Bestimmung der freien Kohlensäure, d. h. derjenigen Menge, welche mehr vorhanden ist, als zur Bildung der verschiedenen Hydrocarbonate erforderlich ist, kann auf grund der Resultate der Gewichtsanalyse in verschiedener Weise durch Rechnung geschehen. In der Regel berechnet man, nach den weiter unten angegebenen Principien, ganz oder theilweise die alkalischen Erden, Magnesia, Eisen- und Manganoxydul als Hydrocarbonate, zieht die hierzu erforderliche Menge Kohlensäure von der Gesammtkohlensäure (S. 187) ab und führt den Rest, in Cubikcentimetern ausgedrückt, als freie Kohlensäure auf. Nach dem Verfahren von Borchers (S. 187) kann man auch ohne Kenntniss der einzelnen Basenmengen die Gesammtmenge der an dieselben festgebundenen Kohlensäure bestimmen; zieht man diese Menge Kohlensäure von der nach demselben Verfahren direct bestimmten Summe der freien und halbgebundenen Kohlensäure ab, so erhält man

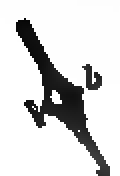
die freie Kohlensäure (da die festgebundene Menge gleich ist der halbgebundenen).

Wie der in gelöstem Zustande vorhandene freie Schwefelwasserstoff zu bestimmen ist, wurde S. 180 ff. beschrieben.

Es bleibt nun noch zu erörtern, wie andere im Wasser gelöste und aus demselben frei ausströmende Gase zu bestimmen sind. Als gelöste Gase kommen hauptsächlich in betracht: Sauerstoff, Stickstoff und Sumpfgas, und als frei auftretende: Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, und daneben die genannten drei gelösten Gase.

Bestimmung der im Wasser gelösten Gase. Um die hierzu dienende Wasserprobe aus einer beliebigen Tiefe zu entnehmen, benutzt Bunsen den in Fig. 51 abgebildeten Kochkolben, welcher, nachdem man ihn mit dem Mineralwasser gefüllt hat, mit einer Kautschukplatte *c* derart überbunden wird, dass letztere dem Guttaperchrohre *a* einen seitlichen Durchgang gestattet, aber nach dem Herausziehen des Rohres den Kolben ventilartig verschliesst. Man senkt den Kolben, mittelst einer Stange oder durch Gewichte beschwert, bis in die gewünschte Tiefe hinab und saugt durch die Röhre *a* so lange Wasser auf, bis es vollständig durch das zu untersuchende ersetzt ist. Mit Hülfe des Hahnes *b* verhindert man den Rückfluss des Wassers bei den Unterbrechungen des Aufsaugens. Beim Aufziehen verschliesst das erwähnte Kautschukventil die Mündung des Kolbens. Wasser, welches aus einer Röhre ausströmt, lässt man durch einen bis auf den Boden des Kolbens reichenden Kautschukschlauch einfliessen.

Fig. 51.



Auf den Hals des nach der einen oder anderen Art gefüllten Ballons setzt man nun rasch ein kurzes Stück eines dickwandigen Gummischlauches und schiebt in dasselbe ein etwa 15 mm langes Stück Glasstab, welches den Schlauch nur locker ausfüllt. Den Zwischenraum füllt man mit ausgekochtem Wasser an und umbindet den Gummischlauch bei *a* derart, dass der Kolben nun verschlossen ist. Diese von Bunsen Kautschukhahn genannte einfache Vorrichtung gestattet also, durch Lösen oder Festbinden der Ligatur bei *a*, den Kolben zu öffnen oder zu schliessen (Fig. 52).

Das obere Ende des Schlauchstückes verbindet man mit der Röhre *b*, bringt in dieselbe etwas Wasser und verbindet sie, ebenfalls durch einen Kautschukhahn *d*, welcher vorläufig geöffnet bleibt,

mit der eingetheilten Röhre *c*. Letztere ist an ihrem oberen Ende mit einem Stück Schlauch versehen. Alle Verbindungen der Schlauchstücke mit den Glasgefässen müssen durch Ligaturen gesichert sein.

Ist der Apparat so weit vorgerichtet, so neigt man denselben so weit, dass etwas von dem destillirten Wasser in die Kugel *b* tritt und treibt durch längeres Kochen sämmtliche Luft aus den Röhren *b* und *c* aus. Alsdann verschliesst man die Oeffnung *e* durch eine Ligatur oder Klemmschraube, lässt erkalten und öffnet den Hahn *a*, indem man die Ligatur um den Glasstab entfernt. Da das Wasser nun mit dem luftleeren Raume in *b* und *c* in Verbindung steht, beginnt es zu kochen und giebt nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen alles Gas an den luftleeren Raum ab. Während dieser Zeit regelt man die Temperatur derart, dass das Wasser nicht bis an die Ligatur *d* emporsteigt. Gegen Ende nur verstärkt man das Kochen, und in dem Augenblicke, wo das Wasser bis an die bezeichnete Stelle emporgehoben wird, schliesst man die Ligatur bei *d* und entfernt die nun beiderseitig geschlossene Röhre *c* von dem Rohre *b*.

Fig. 52.

Um das aufgefangene Gas zu messen, taucht man das Ende *e* der Röhre *c* unter Quecksilber, öffnet das Schlauchstück und liest das Volumen des Gases unter Berücksichtigung der Temperatur, des Barometerstandes und der Höhe der in das Rohr aufgestiegenen Quecksilbersäule ab.

Die im Vorstehenden beschriebene Operation führt man behufs Messung der Gesammtmenge der gelösten Gase an der Quelle selbst aus. Die für die Gasanalyse im Laboratorium bestimmten Gasproben fängt man besser in besonderen Röhren auf, welche die Form der Röhre *c* haben, aber an den Ansatzröhren eine verengte Stelle besitzen, an welcher sie nach geschehener Füllung leicht zugeschmolzen werden können.

Da die Hauptmenge der gelösten Gase in der Regel aus Kohlendioxyd besteht, so wird man, wenn man bei kohlensäurereichen Wassern die Gasprobe nach dem beschriebenen Verfahren nimmt, nach der Absorption der Kohlensäure nur eine geringe Menge der anderen Gase übrig behalten. Man benutzt daher die beschriebene Methode der Probenahme nur für k o h l e n s ä u r e a r m e Wasser und verfährt bei k o h l e n s ä u r e r e i c h e n nach der S. 27 beschriebenen Methode, bei welcher die Kohlensäure sofort durch Absorption aus dem

Gasgemische entfernt und nur der Gasrest für die Analyse aufgefangen wird. Die freie Kohlensäure wird am besten gewichtsanalytisch bestimmt; nach den Versuchen von Jacobsen ist es nicht möglich, die letzte Menge dieses Gases durch Auskochen auszutreiben, und nach Pettersson selbst dann nicht, wenn man das Wasser mit Schwefelsäure ansäuert.

Bestimmung der Gase, welche gasreichen Quellen frei entströmen. In diesem Falle handelt es sich natürlich nur um die Feststellung der Natur der Gase und die Ermittelung der procentischen Zusammensetzung des Gasgemisches. Ist die Oberfläche des Wassers leicht zugänglich, so kann man den von Bunsen angegebenen einfachen Apparat (Fig. 53) benutzen. Man zieht eine Probirröhre *c* von 40 bis 60 ccm Inhalt bei *a* bis zur Dicke eines dünnen Strohhalmes aus und befestigt sie mittelst Kautschukstopfens auf das Rohr eines Glastrichters. Den Apparat füllt man mit dem Mineralwasser an, taucht ihn, mit dem Trichter nach oben gekehrt, unter Wasser und saugt mittelst einer bis auf den Boden des Rohres reichenden engen Röhre das Wasser so lange aus, bis man überzeugt sein kann, dass das zuerst eingefüllte, mit der Luft in Berührung gewesene Wasser durch anderes aus der Quelle ersetzt ist. Alsdann kehrt man den Apparat unter Wasser um und lässt die Quellengase in das Röhrchen aufsteigen, was man, wenn nöthig, durch leichtes Klopfen des Trichterrandes gegen eine harte Unterlage befördern kann. Sobald das Wasser bis in den Hals des Trichters herausgedrängt ist, schiebt man eine Schale unter den Trichter, zieht den Apparat aus dem Wasser heraus, trocknet die Stelle bei *a* vorsichtig mit einer Flamme und schmelzt das Röhrchen bei *a* zu.

Fig. 53.

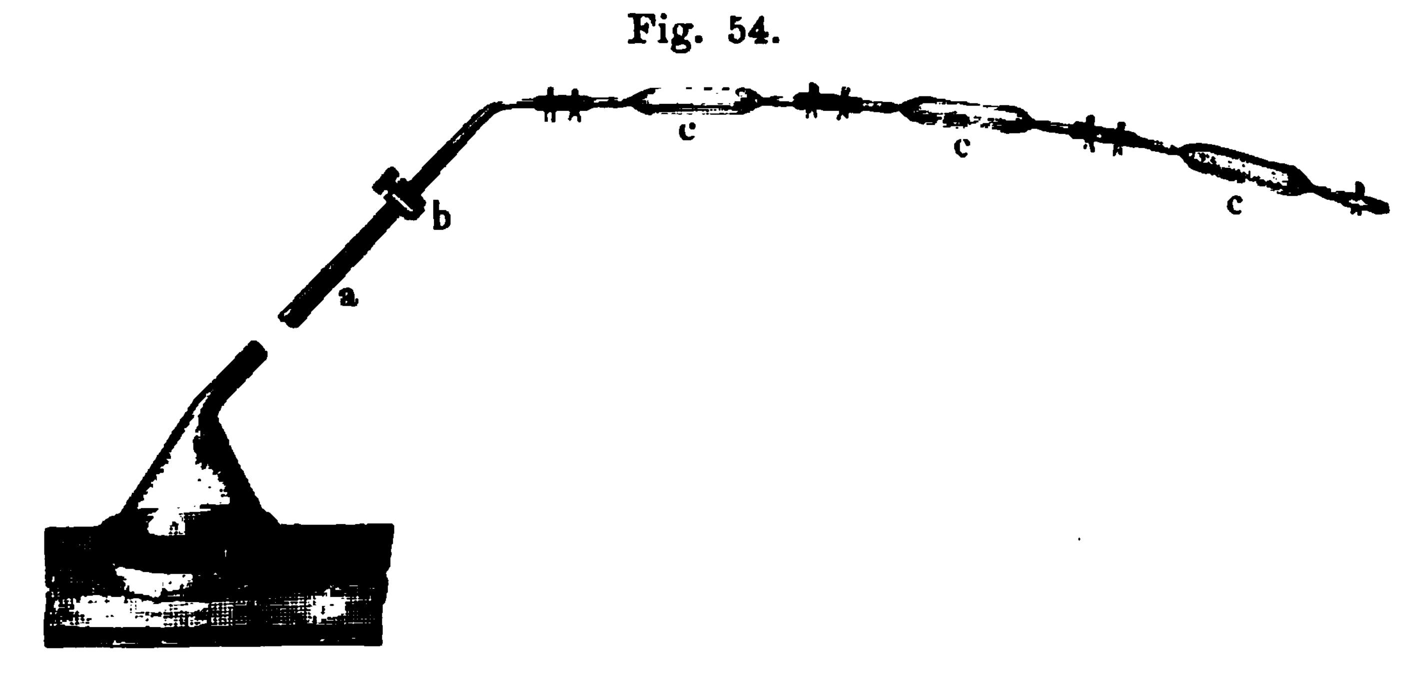
Führt man nach Bunsen die Analyse des Gasgemisches in Eudiometerröhren aus, so bringt man das Rohr *c* in die mit Quecksilber gefüllte Wanne, und die zugeschmolzene Spitze desselben unter die Oeffnung der mit Quecksilber gefüllten Eudiometerröhre. Bricht man alsdann die Spitze durch Andrücken gegen den Boden der Wanne ab, so steigt das Gas in das Eudiometer auf.

Bedient man sich hingegen, wie jetzt wohl allgemein üblich, der Hempel'schen Methoden, bei welchen die Einfüllung der Gase in das Messrohr der Bürette von oben geschieht, so muss das Sammelrohr *c* am oberen Ende mit einer angeschmolzenen engen Röhre versehen sein. Die Umfüllung des Gases in die Bürette wird dann in folgender Weise bewerkstelligt. Man stellt das Rohr *c* in ein mit Wasser gefülltes

Glas und hält es durch eine Stativklemme in fester Stellung (ähnlich wie S. 20 für das Rohr *D* in Fig. 8 beschrieben wurde). Alsdann verbindet man die Spitze des angeschmolzenen Rohres unter Zwischenschaltung der mit Wasser gefüllten Capillarröhre *F* (Fig. 4, S. 7) mit dem Messrohre der ebenfalls mit Wasser gefüllten Bürette, stellt das Niveaurohr *a* möglichst tief und öffnet den Quetschhahn *d*. Darauf bricht man zunächst die obere Spitze des Sammelrohres innerhalb des verbindenden Schlauchstückes ab und dann die untere Spitze durch Aufstossen auf den Boden des Glasgefässes; das Gas strömt nun in das Messrohr über und die Geschwindigkeit des Gasstromes kann durch den Quetschhahn *d* geregelt werden.

Ist der Quellenspiegel nicht zugänglich, so senkt man einen mit Bleiring beschwerten Trichter (Fig. 54) in das Wasser. Derselbe ist durch einen Gummischlauch mit dem Hahnrohre *ab*, und dieses, wie

Fig. 54.



aus der Figur ersichtlich, mit den Sammelröhren *c*, *c*, *c* (von 40 bis 60 ccm Inhalt) verbunden. Man saugt das Wasser bis an den Hahn *b* herauf und wartet, bis sich so viel Gas im Trichter angesammelt hat, dass der Druck desselben den atmosphärischen Druck überwinden kann. Dann öffnet man den Hahn *b* und lässt das Gas so lange durch die Gefässe *c*, *c* strömen, bis man sicher sein kann, dass alle Luft verdrängt ist, wonach man sie an den verengten Stellen zuschmelzt.

Zum Auffangen grösserer Mengen von Quellgasen behufs Auffindung seltener Bestandtheile, wie Argon und Helium, benutzen W. Ramsay und M. W. Travers[1]) den in Fig. 55 (a. f. S.) abgebildeten Apparat. Das mit zwei Hähnen versehene Blechgefäss *A* wird sammt den daran befestigten Kautschukschläuchen *B*, *C* mit dem Mineralwasser gefüllt und in aufrechter Stellung so befestigt, dass die zugeklemmten Enden der beiden Schläuche unter Wasser tauchen. Oeffnet man nun die Schlauchmündungen unter Wasser und befestigt an den Schlauch *C* den Trichter *D*, so läuft das Wasser aus dem Gefässe in dem Maasse aus, wie das Gas durch den Trichter aufsteigt. Nach vollständiger Füllung werden die Hähne geschlossen.

[1]) Hempel, Gasanalytische Methoden.

Die Untersuchung der Gasgemische, welche man nach den beschriebenen Methoden entweder aus dem Wasser durch Auskochen oder durch Auffangen der frei ausströmenden Gase erhalten hat, wird am einfachsten mit den Hempel'schen Apparaten ausgeführt. Das Princip der Analyse besteht darin, zunächst das Kohlendioxyd durch Kalilauge, darauf den Sauerstoff durch alkalische Pyrogallussäure zu absorbiren, wonach Stickstoff und Methan zurückbleiben. Letzteres Gas wird nach dem Verbrennen zu Kohlendioxyd und Wasser ebenfalls entfernt, so dass nur Stickstoff übrig bleibt. Die Analyse selbst siehe unter „Kohlenstoff".

Fig. 55.

A

Wasser

Zum Auffangen von frei ausströmendem Schwefelwasserstoffgas benutzt man einen Kolben von bekanntem Inhalt mit engem Halse und verbindet letzteren durch ein kurzes Stück Gummischlauch mit einem Trichter. Der Kolben wird in derselben Weise gefüllt, wie bei Fig. 53 (S. 204) beschrieben wurde, und alsdann mit einem auf das Schlauchstück gesetzten Quetschhahn verschlossen. Danach taucht man den Schlauch in eine mit Essigsäure angesäuerte Lösung von Cadmiumacetat, lässt einen Theil derselben in den Kolben eintreten und schüttelt bei geschlossenem Kolben. Das entstandene Cadmiumsulfid wandelt man durch Zufügen einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kupfersulfat in Kupfersulfid um, welches sich leicht auswaschen und durch Glühen in Kupferoxyd überführen lässt. Aus dem Gewichte des letzteren berechnet man die Menge des gasförmigen Schwefelwasserstoffs (vergl. Bd. I, S. 520 bis 523).

Enthält das Mineralwasser neben freiem Schwefelwasserstoff Sulfide, so wird der Gehalt an ersterem etwas zu hoch gefunden, weil die Sulfide in dem an der Wandung des Kolbens haftenden Wasser ebenfalls durch die Cadmiumlösung zersetzt werden.

War die gasförmige Kohlensäure durch Absorption mittelst Kalilauge bestimmt worden, so muss von der gefundenen Menge derselben das Volumen des wie vorhin bestimmten Schwefelwasserstoffs abgezogen werden.

In einigen Quellengasen ist auch Helium und Argon aufgefunden worden (siehe hierüber die betreffenden Artikel).

Aufstellung der Bestandtheile eines Mineralwassers.

Die Berechnung der einzelnen Bestandtheile geschieht in Gramm pro 1000 g Wasser. Hat man daher der Bequemlichkeit halber die angewandten Wasserproben durch Volummessung anstatt durch Gewicht bestimmt, so sind die Volumen mit Hülfe des specifischen Gewichtes des Wassers auf Gewichte umzurechnen.

Bei der Zusammenstellung der Resultate führt man zunächst die direct gefundenen Gewichte der zu den einzelnen Bestimmungen dienenden Niederschläge auf, immer auf 1000 g Wasser bezogen. Sodann berechnet man aus jedem Niederschlage das Element oder die Verbindung, auf welche es bei der betreffenden Bestimmung ankommt, und zwar in Form von Ionen, also z. B. K und SO_4, anstatt K_2O und SO_3, wie es vielfach üblich ist. Die erstere Art der Darstellung hat den Vorzug, dass bei einer Combination zu Salzen die Rechnung vereinfacht wird und sich meist auf eine Addition beschränkt. Hat man beispielsweise das Chlor auf Natrium und Calcium zu vertheilen, so ist die Rechnung einfacher, wenn das Natrium als Element (Ion) Na aufgeführt ist, während es zuerst einer Umrechnung bedarf, wenn das Natrium als Oxyd, Na_2O, berechnet wurde. Der Ausdruck Ion wird hier nur gebraucht, um die Bestandtheile der Salze zu bezeichnen; es soll dabei über die Anwendung der Ionentheorie auf die Mineralwasser nichts präjudicirt werden. Man giebt also neben den Gewichten der betreffenden Niederschläge an, wie viel von dem zu bestimmenden Ion dieselben enthalten: Cl, Br, J, SO_4, NO_3, PO_4, CO_3, und anderseits Ca, Mg, K, Na, Fe, Mn. Die Kieselsäure wird stets als SiO_2 aufgeführt. Bis dahin enthalten die Resultate der Analyse nichts als Zahlen, welche sich auf die Constanz der Verbindungen stützen; sie gestatten verschiedene Analysen desselben Wassers, sowie Analysen verschiedener Mineralwasser mit einander zu vergleichen.

Fragt man jedoch, in welcher Weise die gefundenen Körper unter einander zu Salzen vereinigt sind, so muss man, aus Mangel an einer sicheren, wissenschaftlichen Grundlage und sogar an einem conventionellen Schema, mehr oder weniger willkürliche Annahmen der Berechnung zu grunde legen.

Die Bestandtheile gewöhnlicher Wasser werden in der Regel ohne Combination zu Salzen aufgeführt, und man giebt dieselben meist, der alten Anschauungsweise gemäss, als Basen, Säureanhydride und Halogene an, z. B. CaO, K_2O etc. und SO_3, Cl etc. Bei Mineralwassern wird jedoch die Angabe nach Salzen noch verlangt; der Arzt beurtheilt z. B. die Wirkung eines Wassers wohl nach dem Gehalt an Na_2SO_4, während er sich von der Wirkung von Na und SO_4 keine Vorstellung machen kann. Das Princip, nach welchem man gewöhnlich bei der Combination verfährt, besteht darin, die stärkste Säure an die stärkste Basis zu binden

dabei aber auch die Löslichkeitsverhältnisse der Salze zu berücksichtigen. Nach den relativen Verwandtschaften müsste man nun das Kalium an die Schwefelsäure, nach den Löslichkeitsverhältnissen dagegen das Baryum an diese Säure binden.

Nach einem häufig benutzten Schema bindet man das Chlor zunächst an Natrium, den Rest an Kalium, Lithium, Ammonium. Bleibt hierbei noch Chlor übrig, so wird dieses als mit Calcium verbunden angenommen. Reicht dagegen das Chlor nicht zur Bindung der Alkalien aus, so wird der Rest der Alkalien als Sulfate in Rechnung gebracht. Den Rest der Schwefelsäure, bezw. die ganze Menge derselben, bindet man an Baryum, Strontium, Calcium und berechnet den Rest des Calciums als Carbonat. Magnesium wird an Brom und Jod, der Rest an Kohlensäure gebunden. Salpetersäure wird gewöhnlich zunächst an Ammonium und der Rest an Calcium gebunden. Salpetrige Säure würde ebenfalls zunächst mit Ammonium zu vereinigen sein. Eisen und Mangan werden in Form von Oxydul als an Kohlensäure gebunden betrachtet. Die Kieselsäure wird gewöhnlich unverbunden aufgeführt, ebenso die Thonerde; letztere auch wohl bei Gegenwart von Phosphorsäure als Phosphat.

Um zu zeigen, wie wenig Uebereinstimmung in der Art und Weise, die Körper zu combiniren, herrscht, möge noch folgendes, von Walter-Gärtner angeführtes Schema Platz finden. Nachdem man die Schwefelsäure auf Baryum, Strontium, Calcium vertheilt hat, bindet man den Rest derselben an Magnesium bezw. Kalium und Natrium. Brom und Jod werden mit Magnesium, in Ermangelung dessen mit Natrium vereinigt. Ammonium, Lithium, Kalium und Natrium werden, soweit Chlor vorhanden ist, als Chloride berechnet, ein Ueberschuss von Chlor an Calcium und Magnesium gebunden. Eisen, Mangan, sowie einen etwaigen Rest von Calcium oder Magnesium berechnet man als Hydrocarbonate (siehe weiter unten). In alkalischen Wassern hat man auch die Alkalien mit Kohlensäure zu vereinigen. Salpetersäure pflegt man als Natrium- oder Calciumsalz, Phosphorsäure als Thonerde- eventuell auch als Kalkverbindung aufzuführen. Zuweilen wird Thonerde als Silicat, häufig aber auch, ebenso die Kieselsäure, für sich angeführt. Arsensäure und Borsäure denkt man sich gewöhnlich als Calcium- oder Natriumsalz vorhanden. Gebundener Schwefelwasserstoff wird als Natrium- bezw. Calciumsulfid in Rechnung gesetzt, freier Schwefelwasserstoff dem Gewicht oder Volumen nach mitgetheilt; dasselbe bezieht sich auf den Rest an (völlig freier) Kohlensäure.

In bezug auf die Vertheilung der Kohlensäure ist zu bemerken, dass diejenigen, welche, wie Walter-Gärtner (vergl. E. und V. Ludwig, Die Eisensäuerlinge von Johannisbrunn in Schlesien, referirt im Chem. Centralbl. 1898, I, 1036), Carbonate als Bi- bezw. Hydrocarbonate aufführen, von der an und für sich richtigen An-

schauung ausgehen, dass bei einem Ueberschuss von Kohlensäure die Alkalien als Hydrocarbonate im Wasser vorhanden, und dass die Carbonate von Calcium, Magnesium, Eisen und Mangan nicht anders als in der Form von Hydrocarbonaten in Lösung zu denken sind. Dem ist jedoch entgegenzuhalten, dass es, abgesehen davon, dass man die Hydrocarbonate der alkalischen Erden etc. als solche nicht kennt, nicht statthaft ist, Körper, zu deren Constitution Wasser gehört, zu den festen Bestandtheilen zu rechnen, während man alle sonstigen Salze im wasserfreien Zustande aufführt. Es ist daher vorzuziehen, sämmtliche Carbonate als normale, und eine der festgebundenen gleiche Menge Kohlensäure als halbgebundene für sich aufzuführen; der Rest der Kohlensäure wird dann als freies Kohlendioxyd in Cubikcentimetern, unter Zugrundelegung der Temperatur der Quelle und des Normalbarometerstandes (760 mm), und bezogen auf 1000 ccm Wasser, angegeben.

Für den Schwefelwasserstoff gelten die gleichen Erwägungen. Körper, welche, wie Cäsium, Rubidium, Kupfer etc., ihrer geringen Menge wegen nicht quantitativ bestimmt werden können, führt man als spurenweise vorhandene auf.

Wer zahlenmässige Beispiele für die Berechnung von Mineralwasseranalysen wünscht, findet reichhaltiges Material in den Arbeiten von R. Fresenius, welche in einzelnen Heftchen bei C. W. Kreidel in Wiesbaden, bei Mittler und bei A. Speyer in Arolsen, sowie bei C. Naumann in Frankfurt a. M. erschienen sind. Ueber die Vorschläge, die Analysenresultate im Sinne der neueren theoretischen Anschauungen darzustellen, vergl. C. von Than, Tschermak's mineral. u. petrogr. Mittheilungen **11**, 487 (1890); ferner die Mittheilungen der englischen Commission, bestehend aus Dewar, Crookes u. A., Chem. News **60**, 203 (1889); Fr. Raspe, Zeitschr. f. d. ges. Kohlensäureindustrie 1896; L. Grünhut, Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 643.

Wasserstoffsuperoxyd.

Qualitativer Nachweis.

Die Reaction, vermittelst welcher Chromsäure durch Wasserstoffsuperoxyd nachgewiesen wird (Bd. I, S. 620), dient auch zum Nachweis des letzteren mittelst Chromsäure. Da aber die blaue Färbung durch einen Ueberschuss von Chromsäure zerstört wird, so muss beim Nachweis von Wasserstoffsuperoxyd, wo es sich um Spuren desselben handeln kann, um so vorsichtiger mit dem Zusatz der als Reagens dienenden angesäuerten Chromatlösung verfahren werden. Man überschichtet nach A. Campbell Stark[1]) die zu prüfende Flüssigkeit mit Aether, fügt einige Tropfen einer 10 procentigen Lösung von Chromsäure hinzu und schüttelt, wodurch sich noch 0,2 mg H_2O_2 nachweisen lassen. Da

[1]) Pharm. Journ. and Transactions 52, 757 (1893).

Aether zuweilen Wasserstoffsuperoxyd enthält, so muss derselbe vor der Anwendung mittelst Chromsäure geprüft werden.

G. Denigès[1]) hat eine Lösung von Ammoniummolybdat als Reagens auf Wasserstoffsuperoxyd angegeben. Man vermischt eine frisch dargestellte 10 procentige Lösung von Ammoniummolybdat mit dem gleichen Volumen reiner concentrirter Schwefelsäure, fügt einige Tropfen der zu prüfenden Flüssigkeit hinzu, und erhält bei Gegenwart von 0,1 mg H_2O_2 eine gelbe, bei grösserem Gehalt eine gelbroth gefärbte Lösung. Die Lösung des Reagens ist haltbar; sollte sie nach einiger Zeit eine bläuliche Färbung angenommen haben, so braucht man nur einige zur Reaction dienende Cubikcentimeter des Reagens vorher zu erhitzen, um die ursprüngliche Empfindlichkeit wieder herzustellen. Diese Reaction hat vor der Chromsäurereaction den Vorzug, dass ein Ueberschuss des Reagens nicht schadet.

L. Crismer[2]) zieht das Ansäuern der Molybdatlösung durch Citronensäure dem mit Schwefelsäure vor und verfährt in der Weise, dass er zu der zu prüfenden Flüssigkeit 3 bis 4 ccm einer 10 procentigen Lösung von Ammoniummolybdat und darauf einige Tropfen einer 25 procentigen Citronensäurelösung fügt. Phosphorsäure und Kieselsäure, welche mit der Molybdänschwefelsäure ähnliche Färbungen erzeugen, wirken in diesem Falle nicht störend, und die Reaction kann auch zur Prüfung von Alkoholen und Aldehyden auf Wasserstoffsuperoxyd (Paraldehyd enthält oft H_2O_2) benutzt werden.

Nach den vergleichenden Versuchen von A. Campbell Stark ist die Chromsäurereaction empfindlicher als die Molybdän-Citronensäurereaction.

Als empfindlichste Reaction gilt die mit Titanschwefelsäure, welche in der Umkehrung der Bd. I, S. 765 u. 776 beschriebenen Reaction auf Titan besteht. Nach W. Staedel[3]) gestattet diese Reaction noch die Erkennung von 1 Thl. Wasserstoffsuperoxyd in 1 800 000 Thln. Wasser an der blassgelben Färbung in dicker Flüssigkeitsschicht. Beim Verhältniss 1 : 180 000 ist die Färbung hellgelb, bei 1 : 18 000 wird das Reagens dunkelgelb gefärbt. Die Flüssigkeiten erhalten ihre Farbenintensität unverändert viele Tage lang.

Weniger empfindlich ist die Probe mit Cerosulfat und Ammoniak (vergl. Bd. I, S. 695), welche bei einem Verdünnungsverhältniss von 1 : 180 000 wohl ihre Grenze erreicht. Die durch Cerosulfat erzeugten Gelbfärbungen der Flüssigkeiten bleiben nur wenige Tage bestehen.

Die in der analytischen Chemie zu Oxydationszwecken vielfach benutzte wässerige Lösung des Wasserstoffsuperoxyds zersetzt sich bekanntlich, auch wenn ihr zur Conservirung eine gewisse Menge

[1]) Compt. rend. 110, 1007 (1890); Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 5, 293 (1891). — [2]) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 6, 22 (1891). — [3]) Es ist Staedel gelungen, Wasserstoffsuperoxyd in reinem, wasserfreiem Zustande in Krystallform darzustellen [Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 642].

Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure zugesetzt wurde. Um eine Lösung nach längerem Stehen schnell auf ihre oxydirende Wirkung zu prüfen, erwärmt man sie, nach dem Uebersättigen mit Ammoniak, mit einem gleichen Volumen gelben Schwefelammoniums, welches dabei vollständig entfärbt werden muss.

Quantitative Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.

1. Mit Chamäleon.

Fügt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Wasserstoffsuperoxyd eine Lösung von Permanganat, so findet folgende Zersetzung statt:

$$\underset{168,8}{5\,H_2O_2} + \underset{313,96}{2\,KMnO_4} + 3\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2,$$

wobei sich die Lösung also nach vollständiger Zersetzung des Superoxyds roth färbt. Hierauf gründet sich die volumetrische Bestimmung des Superoxyds.

Man misst 1 ccm Wasserstoffsuperoxyd ab, lässt dasselbe in ein Becherglas zu 200 bis 300 ccm destillirtem Wasser fliessen und fügt 20 bis 30 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Alsdann lässt man eine $\frac{n}{10}$-Chamäleonlösung (3,14 g $KMnO_4$ im Liter) unter Umrühren zutropfen, bis die Flüssigkeit rosa gefärbt ist. In einer Wasserstoffsuperoxydlösung, welche dem Sonnenlichte ausgesetzt war, gebrauchen die ersten Mengen Chamäleon längere Zeit bis zur Entfärbung. Nachher tritt die Entfärbung sofort ein, ähnlich wie dies bei der Titerstellung des Chamäleons durch Oxalsäure beobachtet wird (Bd. I, S. 452). Hat man z. B. 18 ccm Chamäleon verbraucht, so enthält 1 ccm des Superoxyds nach obiger Gleichung $18 . 0,00169 = 0,0304$ g H_2O_2.

Somit enthalten 100 ccm des Präparates 3,04 g H_2O_2 und man sagt, die Wasserstoffsuperoxydlösung enthält 3,04 Proc. H_2O_2.

Der Gehalt wird aber auch in Volumen Sauerstoff ausgedrückt, d. h. man giebt das Volumen von wirksamem Sauerstoff an, welches 1 Vol. Wasserstoffsuperoxydlösung bei der obigen Zersetzung entwickelt. Ein Präparat von 10 Vol. Sauerstoff bedeutet demnach ein solches, von welchem 1 ccm 10 ccm Sauerstoff entwickelt. Zur Umrechnung der Angabe nach Gewichtsprocenten in solche nach Volumprocenten dient folgende Rechnung:

$$\underset{}{\overset{g\,H_2O_2}{33,76}} : \overset{g\,O}{15,88} = 1 : x, \quad \text{wenn} \quad x = 0,47,$$

d. h. 1 g H_2O_2 entwickelt 0,47 g oder 328,8 ccm Sauerstoff nach der Proportion:

$$\overset{g\,O}{1,429} : \overset{ccm}{1000} = 0,47 : x_1, \qquad x_1 = 328,8.$$

14*

Wenn nun 1 g H_2O_2 328,8 ccm O entwickelt, so entwickeln 100 ccm eines z. B. 3procentigen Präparates 3 . 328,8 = 986,4 ccm O. Also 1 ccm eines 3procentigen Präparates entwickelt 9,864 ccm oder rund 10 ccm O.

Im Handel rechnet man gewöhnlich mit dieser abgerundeten Zahl, indem man sagt: ein Wasserstoffsuperoxyd von 3 Proc. entwickelt 10 Vol. Sauerstoff. Die genauen Zahlen zur Umrechnung sind nach dem Obigen:

1 Gewichtsprocent = 3,288 Volumprocent,

1 Volumprocent = 0,3041 Gewichtsprocent.

Die Chamäleonmethode ist die gebräuchlichste und giebt sowohl mit concentrirten als mit verdünnten Lösungen genaue Resultate. Letztere sind aber nur dann zuverlässig, wenn das Wasserstoffsuperoxyd als conservirende Beimischungen nur anorganische Säuren enthält. Enthält dasselbe, zu gewissen Zwecken, organische Conservirungsmittel, wie Glycerin, Aether, Salicylsäure, so kann die Methode nicht angewandt werden. In diesem Falle zieht C. E. Smith [1]) die jodometrische Methode vor.

2. Jodometrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.

Diese Methode beruht auf der Ausscheidung von Jod aus angesäuerter Jodkaliumlösung durch Wasserstoffsuperoxyd und der Titration des Jods durch Thiosulfat. Die Zersetzung verläuft nach folgendem Schema:

$$H_2O_2 + 2\,KJ + H_2SO_4 = J_2 + K_2SO_4 + 2\,H_2O.$$

In der Kälte verläuft die vollständige Umsetzung in verdünnten Lösungen zu langsam. So sind nach den Versuchen von Em. Schöne [2]) in einer Lösung, welche in 100 ccm etwa 0,1 g H_2O_2 enthält, fast 24 Stunden zur Vollziehung der Reaction erforderlich.

H. Thoms [3]) verfährt folgendermaassen. Man versetzt eine Lösung von 0,5 g Jodkalium in 50 ccm Wasser mit 1 ccm Schwefelsäure (1 : 4), erwärmt auf 40° und fügt 5 ccm Wasserstoffsuperoxyd, vorher mit der zehnfachen Menge Wasser verdünnt, hinzu. Nachdem man das Ganze unter häufigem Umrühren etwa fünf Minuten lang hat stehen lassen, titrirt man das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat unter Zufügung von Stärkelösung. E. Rupp [4]) verfährt in der Weise, dass er 1 ccm des Präparates mit 20 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Schwefelsäure mischt, in der Lösung 1 g Jodkalium auflöst und das ausgeschiedene

---

[1]) Amer. J. Pharm. 70, 225, referirt im Chem. Centralbl. 1898, II, 314. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 142 (1879). — [3]) Arch. d. Pharm. [3] 25, 335 (1887). — [4]) Ibid. 238, 156 (1900).

Jod nach $^1/_2$ stündigem Stehen mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat titrirt. Nach der Gleichung

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

entsprechen 2 Mol. Thiosulfat 2 Mol. Jod, und diese, nach der obigen Gleichung, 1 Mol. H_2O_2. Benutzt man eine $^1/_{10}$-normale Thiosulfatlösung, welche in 1 ccm 0,024646 g ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) (H = 1) enthält, so zeigt 1 ccm derselben $^1/_2$ Mol. H_2O_2 oder 0,00169 g H_2O_2 an.

Die Methode liefert nach **Smith** in allen Fällen, selbst bei Gegenwart grösserer Mengen Glycerin, gute Resultate. An und für sich hat dieselbe keine Vorzüge vor der Permanganatmethode.

3. Gasvolumetrische Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds.

Dieselbe gründet sich auf die reducirende Wirkung, welche das Superoxyd auf eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat ausübt. Dabei wird die ganze Menge des wirksamen Sauerstoffs aus dem Wasserstoffsuperoxyd frei und ausserdem eine gleiche Menge Sauerstoff aus der Uebermangansäure entbunden. Die Reaction verläuft nach folgendem Schema:

$$2\,KMnO_4 + 5\,H_2O_2 + 4\,H_2SO_4 = 2\,KHSO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O + 5\,O_2.$$

L. Vanino[1]) hat durch vergleichende Versuche gefunden, dass die auf dieser Reaction beruhende gasvolumetrische Bestimmung der maassanalytischen mittelst Chamäleon an Genauigkeit nicht nachsteht, dieselbe aber in bezug auf Bequemlichkeit übertrifft, indem die Analyse ohne Wage und ohne Normallösungen ausführbar ist. Der genannte Autor benutzt das Azotometer nach **P. Wagner** (s. unter „Stickstoff") und verfährt in folgender Weise.

Enthält das Präparat 1 bis 3 Proc. H_2O_2, so verdünnt man dasselbe zweckmässig auf das fünffache Volumen, indem man 20 ccm mit destillirtem Wasser auf 100 ccm auffüllt. Von dieser Lösung bringt man genau 10 ccm, nebst 20 ccm verdünnter Schwefelsäure, in das Zersetzungsgefäss *A*; in das Cylinderchen *a* giebt man etwa 10 ccm einer concentrirten Kaliumpermanganatlösung.

Hierauf drückt man den mit einem Hahnrohr versehenen Kautschukstopfen fest in den Hals des Entwicklungsgefässes, stellt letzteres in einen etwa 4 Liter Wasser enthaltenden Behälter und lockert den Glashahn etwas. Alsdann drückt man das Wasser in dem Messrohre bis auf den Nullpunkt, wartet etwa 10 Minuten und drückt den vorhin

---

[1]) Ueber die Bestimmung des Wasserstoffsuperoxyds und seine Anwendung zur Titerstellung des Kaliumpermanganats und zur Werthbestimmung des Chlorkalks. Augsburg 1891 bei B. Schmid.

gelockerten Glashahn wieder fest ein und zwar in der Stellung, welche die Communication zwischen Entwicklungsgefäss und Messrohr vermittelt. Man wartet etwa fünf Minuten und beobachtet dann, ob das Wasser im Messrohre bei 0 stehen geblieben ist. Sollte dies nicht der Fall sein, so lockert man den Glashahn aufs neue und wartet wieder etwa fünf Minuten. Bleibt das Wasserniveau bei 0 stehen, so hat das Entwicklungsgefäss die Temperatur des umgebenden Wassers angenommen und man kann die Zersetzung vornehmen.

Zunächst lässt man durch Oeffnen des Glashahns *g* 30 bis 40 ccm Wasser abfliessen, nimmt das Entwicklungsgefäss aus dem Wasser, neigt es, so dass die Permanganatlösung zum Wasserstoffsuperoxyd fliessen kann, und befördert die Vermischung durch Umschwenken. Darauf schliesst man den Glashahn *f*, schüttelt kräftig und öffnet *f*, um den Sauerstoff austreten zu lassen. Man schliesst den Hahn wieder, schüttelt, und wiederholt diese Operation so oft, bis beim Oeffnen des Hahnes *f* der Wasserspiegel im Messrohre nicht mehr sinkt. Alsdann stellt man das Gefäss in das Kühlwasser und wartet 10 bis 15 Minuten. Das Gas im Entwicklungsgefässe hat nun die frühere Temperatur (nämlich die des Kühlwassers, welche wegen der grossen Menge des Wassers als constant betrachtet werden kann) angenommen, während das Gas im Messrohre die durch das eingehängte Thermometer angezeigte Temperatur des Wassers im Bürettenbehälter angenommen hat. Letztere Temperatur muss notirt werden. Mittelst des Hahnes *g* stellt man die Wasseroberflächen in beiden Bürettenschenkeln gleich und liest das Volumen Sauerstoff sowie den herrschenden Barometerstand ab.

Berechnung. Will man den Werth des untersuchten Wasserstoffsuperoxyds in Volumen Sauerstoff ausdrücken, d. h. angeben, wie viel Cubikcentimeter Sauerstoff aus 1 ccm des Präparates entwickelt werden, so braucht man das gefundene Sauerstoffvolumen nur auf Normaldruck und -temperatur zu reduciren und das Resultat durch 4 zu dividiren. Bedeutet

V das abgelesene Volumen Sauerstoff,
b den Barometerstand,
t die Temperatur des die Bürette umgebenden Wassers,
f die Tension des Wasserdampfes bei t^0,

so ist das Normalvolumen

$$V_{0,760} = \frac{(b - f)\, V}{760\,(1 + 0{,}00367\, t)}.$$

Diese Zahl giebt die Anzahl Cubikcentimeter Sauerstoff an, welche aus 2 ccm der nicht verdünnten Lösung in Gegenwart von Permanganat entwickelt werden. Da aber die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs aus dem Permanganat stammt, so ist der aus vorstehender

Formel berechnete Werth für $V_{0,760}$ durch 4 zu dividiren, um das aus 1 ccm des Präparates entwickelte Sauerstoffvolumen zu erhalten.

Soll die Werthangabe in Gewichtsprocenten geschehen, d. h. angegeben werden, wie viel Gramm H_2O_2 in 100 ccm des untersuchten Präparates enthalten sind, so ist folgende Rechnung anzustellen. Zunächst ist zu berechnen, wie viel Gramm Wasserstoffsuperoxyd entsprechen einem Cubikcentimeter Sauerstoff:

$$\underset{\text{g O}}{15{,}88} : \underset{\text{g } H_2O_2}{33{,}76} = 0{,}0014292 : x.$$

In dieser Proportion bedeutet 0,0014292 das Gewicht in Gramm von 1 ccm Sauerstoff unter 45° Breite im Meeresniveau (Landolt-Börnstein's Tabellen, S. 115). Man findet $x = 0{,}0030384$.

Diese Zahl muss mit dem reducirten Volumen (s. oben) multiplicirt und das Product durch 2 dividirt werden (weil die Hälfte des entwickelten Sauerstoffs aus dem Permanganat stammt), so dass also

$$p = \frac{(b - f) \cdot 0{,}0015192}{760\,(1 + \alpha t)} V,$$

das Gewicht des in 10 ccm der fünffach verdünnten Lösung enthaltenen Wasserstoffsuperoxyds, in Gramm ausgedrückt, darstellt.

Um den Procentgehalt der ursprünglichen Lösung an H_2O_2 zu erhalten, muss man das Product noch mit 50 multipliciren.

Vanino hat nun in seiner Brochüre eine Tabelle veröffentlicht, welche für die gewöhnlich herrschenden Temperaturen (t) und Barometerstände (b) den ganzen neben V stehenden Ausdruck, als Factor berechnet, enthält[1]). Man reducirt zunächst den beobachteten Barometerstand b auf 0° (wie am Fusse der Tabelle angegeben ist) und sucht dann in der Tabelle die Zahl, welche der Temperatur t (des Kühlwassers im Bürettenbehälter) und dem reducirten Barometerstande entspricht. Die gefundene Zahl multiplicirt man mit dem abgelesenen Volumen V und hat alsdann das Gewicht H_2O_2, welches in dem in das Entwicklungsgefäss eingefüllten Wasserstoffsuperoxyd enthalten ist. Dieses Gewicht ist, wie in der Fussnote bemerkt, in Milligramm ausgedrückt.

Um mit dem Azotometer richtige Resultate zu erhalten, ist darauf zu achten, dass die Temperatur der Luft im Entwicklungsgefässe in dem Augenblicke, wo man den Glashahn f definitiv eingedrückt hat, wo also das Wasserniveau in der Bürette bei 0° steht, dieselbe ist wie

[1]) Hierbei ist zu bemerken, dass Vanino anstatt des Factors 0,0015192 den Factor 1,51862 benutzt, weil er das Atomgewicht des Sauerstoffs zu 15,96 und das Gewicht eines Liters Sauerstoff zu 1,42908, anstatt 1,429234 annimmt. Die Verschiebung des Kommas erklärt sich daraus, dass die mit Hülfe der Tabelle berechneten Gewichte Milligramm anstatt Gramm angeben. Die aus dem veränderten Atomgewicht und Litergewicht des Sauerstoffs entstehende Verschiedenheit ist praktisch unerheblich.

zur Zeit, wo man die Ablesung des Sauerstoffvolumens vornimmt. Wäre die Temperatur des Gases im Entwicklungsgefässe beim Ablesen des Sauerstoffvolumens höher als zu Anfang, so würde man zu viel Sauerstoff finden. Durch Anwendung eines Kühlgefässes von etwa 4 Liter Inhalt wird diese Temperaturconstanz genügend gewährleistet. Es kommt offenbar nicht darauf an, dass die Temperatur des Kühlwassers im Bürettenbehälter dieselbe ist, wie die des anderen Kühlgefässes, obwohl dies praktisch der Fall sein wird, da man beide Behälter mit Wasser von derselben Temperatur füllt. Die Temperatur des Wassers im Bürettenbehälter muss nur richtig abgelesen werden, sobald man annehmen kann, dass das Entwicklungsgefäss seine anfängliche Temperatur wieder angenommen hat.

Die gasvolumetrische Werthbestimmung lässt sich einfacher mit dem Bd. I, S. 394 beschriebenen Gasvolumeter von Lunge ausführen. Die Arbeitsweise ergiebt sich nach dem dort Gesagten und dem vorhin Ausgeführten von selbst. Die Reduction des Gasvolumens und der Gebrauch der Tabelle von Vanino fallen selbstredend fort. Man erhält entweder sofort durch Division mit 2 das aus dem angewandten Volumen des Präparates entwickelte Volumen Sauerstoff, woraus sich das aus 1 ccm des ursprünglichen Präparates entwickelte Sauerstoffvolumen leicht ableiten lässt, oder man multiplicirt das gefundene Sauerstoffvolumen direct mit der Zahl 0,0015192 (vergl. S. 215) und erhält so das Gewicht H_2O_2 in Gramm, welches die zersetzte Menge des Präparates enthält, woraus sich der Gehalt auf 100 Theile des ursprünglichen Präparates berechnen lässt.

Schwefel.

Qualitativer Nachweis.

Freier Schwefel giebt sich meist beim Erhitzen der zu untersuchenden Substanz an der Luft durch die blaue Flamme und den Geruch nach Schwefeldioxyd, oder beim Erhitzen in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen durch Entstehung eines Sublimats zu erkennen, welches im heissen Zustande geschmolzene, rothbraune, nach dem Erkalten erstarrte, heller gefärbte Tröpfchen bildet. Das Sublimat kann natürlich nicht zu stande kommen, wenn der Schwefel mit einem der anderen Bestandtheile in der Wärme sich verbindet. In diesem Falle müsste man entweder die Substanz vorher mit Lösungsmitteln behandeln und wieder trocknen, oder den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff ausziehen und den Auszug verdunsten.

Ein Geruch nach Schwefeldioxyd oder ein Sublimat von Schwefel kann aber auch beim Erhitzen von gewissen, höher geschwefelten Schwefelmetallen, z. B. von Schwefelkies, entstehen; freier Schwefel würde neben dem Sulfidschwefel durch Extraction mit Schwefelkohlenstoff und Verdampfen der Lösung erkannt werden. Was das Verhalten des Schwefels gegen Lösungsmittel betrifft, so ist daran zu erinnern, dass nicht alle Modificationen desselben in Schwefelkohlenstoff löslich sind. Leicht löslich darin ist nur der krystallisirte Schwefel, sowohl der rhombische (also der natürlich vorkommende) wie der monokline. Schwefelblumen enthalten neben löslichem Schwefel eine hellgelbe, unlösliche Modification. Der durch Zersetzung der Lösungen von Alkali- und Erdalkalipolysulfiden entstehende Schwefel (Schwefelmilch) bildet eine lösliche, amorphe Modification. Von dieser Eigenschaft macht man in der qualitativen Analyse Gebrauch, wenn es sich um Auffindung geringer Mengen von Schwefelmetallen in ausgeschiedenem Schwefel handelt. Entstand z. B. beim Ansäuern der Lösung, welche die Sulfosalze von Arsen, Antimon und Zinn enthält, eine weisse Fällung von Schwefel, so kann dieselbe die Farbe geringer Mengen der Metallsulfide verdecken. Setzt man alsdann zu der kalten Flüssigkeit einige Cubikcentimeter Benzol oder besser Petroleumäther, und schüttelt stark und anhaltend, so geht der Schwefel in Lösung und die Schwefel-

metalle erscheinen als Trübung in der Lösung. Man giesst das Gemisch auf ein angefeuchtetes Filter, lässt die wässerige Lösung durchlaufen und giesst die Lösung des Schwefels von den am Papier haftenden Metallsulfiden ab.

In derselben Weise kann man die durch die Gegenwart von Eisenoxydsalz bedingte Schwefelausscheidung behandeln, welche entsteht, wenn man die angesäuerte Lösung einer Substanz mit Schwefelwasserstoff versetzt.

Aus Gemengen mit Schwefelmetallen kann der Schwefel, sowohl krystallinischer wie amorpher, auch durch Erwärmen mit einer Lösung von Natriumsulfit ausgezogen werden, wobei sich Natriumthiosulfat bildet:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

Alle Modificationen des Schwefels lösen sich in Schwefelalkalien und Schwefelammonium unter Bildung von Polysulfiden. Ebenso lösen Alkalihydroxyde (aber nicht Ammoniak) den Schwefel unter Bildung von Sulfid und Thiosulfat:

$$6\,NaOH + 4\,S = 2\,Na_2S + Na_2S_2O_3 + 3\,H_2O.$$

Durch Erwärmen von Schwefel mit concentrirter Salpetersäure, Königswasser, Kaliumchlorat und Salzsäure, Brom in Gegenwart von Wasser wird derselbe in Schwefelsäure übergeführt, eine Reaction, von welcher in der quantitativen Analyse häufig Gebrauch gemacht wird und welche z. B. mit Brom nach dem Schema:

$$S + 6\,Br + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 6\,HBr$$

verläuft.

Gasförmiges Chlor führt den erwärmten Schwefel in flüchtigen Chlorschwefel, SCl_2, über. Leitet man den Gasstrom in Wasser, so zersetzt sich der Chlorschwefel in Chlorwasserstoffsäure unter Abscheidung von Schwefel. Ist dagegen Chlor in grösserem Ueberschuss vorhanden, so wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt:

$$SCl_2 + 4\,Cl + 4\,H_2O = 6\,HCl + H_2SO_4.$$

Auch diese Reaction wird, wie bei der quantitativen Bestimmung (S. 227) gezeigt wird, zur Zersetzung von Sulfiden benutzt, welche auf nassem Wege nicht aufgeschlossen werden können.

In löslichen Sulfiden, also denjenigen der Alkalien, des Ammoniums und der alkalischen Erden, wird der Schwefelgehalt am Auftreten von Schwefelwasserstoff beim Versetzen mit Säuren erkannt. Die Polysulfide scheiden dabei gleichzeitig weissen, amorphen, in Schwefelkohlenstoff, Benzol oder Petroleumäther löslichen Schwefel (Schwefelmilch) aus.

Zum Nachweis des Schwefels in unlöslichen Sulfiden, welche nicht, wie die oben erwähnten, schon bei der Vorprüfung im zugeschmolzenen Glasröhrchen Schwefeldämpfe entwickeln, kann man die-

selben entweder im beiderseits offenen, schräg gehaltenen Glasröhrchen erhitzen, wobei der Schwefel zu Schwefeldioxyd verbrennt, oder man prüft sie mit dem Löthrohre auf der Kohle, wobei dieselbe Erscheinung eintritt.

Einige der in Wasser unlöslichen Sulfide entwickeln beim Erwärmen mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoff. Tritt diese Reaction nicht auf, so erwärmt man mit Salpetersäure oder Königswasser und weist den Schwefel alsdann in Form von Schwefelsäure nach. Um hierbei mit Sicherheit auf Sulfidschwefel schliessen zu können, muss man sich von der Abwesenheit von Sulfiten, Thiosulfaten und in den Säuren löslichen Sulfaten vorher überzeugt haben. Sulfite und Thiosulfate sind leicht durch den Geruch nach Schwefeldioxyd, welche sie beim Zersetzen mit Salzsäure entwickeln, zu erkennen.

Durch oxydirendes Schmelzen, z. B. mit einem Gemisch von Soda und Salpeter auf dem Platinblech, wird der Schwefel in seinen sämmtlichen Verbindungen in Sulfat übergeführt; diese Reaction zeigt daher Sulfidschwefel nur in Abwesenheit von anderen Schwefelverbindungen an. Um absolute Sicherheit zu haben, dass der als Sulfat in der Schmelze gefundene Schwefel wirklich in der untersuchten Probe vorhanden ist, muss man an Stelle von Leuchtgas, welches immer Schwefelverbindungen enthält, eine Alkoholflamme benutzen.

Schmelzt man eine Substanz mit Soda auf der Kohle in der reducirenden Löthrohrflamme, so entsteht, sowohl bei Gegenwart von Sulfidschwefel als von oxydirtem Schwefel, Schwefelnatrium (Heparreaction). Bringt man die geschmolzene Masse in eine frisch bereitete verdünnte Lösung von Nitroprussidnatrium [$Na_2Fe(NO)Cy_5 + 2H_2O$], so färbt sich die Lösung schön rothviolett. Letztere Reaction ist sehr empfindlich und allgemein für Schwefel in alkalischer Lösung giltig. Da aber die Heparreaction, wie erwähnt, allgemein ist für Schwefelverbindungen, so kann aus derselben nicht auf die Anwesenheit von Sulfidschwefel in der ursprünglichen Substanz geschlossen werden.

J. C. Gil [1]) giebt folgende Reaction an, welche sowohl zur Unterscheidung der Polysulfide von Monosulfiden der Alkalien und alkalischen Erden, als auch zur Erkennung von freiem Schwefel dienen kann. Reiner 96 procentiger Alkohol wird unter Zugabe einiger Glasstückchen (welche das Sieden erleichtern) in einem Kölbchen zum Sieden erhitzt, bis die Alkoholdämpfe die Luft verdrängt haben. Fügt man alsdann tropfenweise die zu prüfende Lösung hinzu, so nimmt die Flüssigkeit, wenn ein Polysulfid zugegen ist, nach und nach eine vom schwachen Himmelblau bis ins stark Grünblaue gehende Färbung an. Monosulfide geben die Reaction nicht. 0,00043 g Schwefelleber färben 50 ccm Alkohol von 96°.

Zur Erkennung des freien Schwefels erhitzt man den eine kleine

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 33, 54 (1894).

Menge Kali- oder Natronlauge enthaltenden Alkohol mit der zu untersuchenden Substanz. Der Alkohol wird blau bis grün, je nach der Menge des Schwefels. Selen, Tellur, die Sulfide des Zinks, Cadmiums und Bleies geben die Reaction nicht, wohl aber Arsensulfid, welches aus Arseniaten gefällt wurde.

Diese Reaction erklärt den bläulichen Schimmer, den man in alkoholischen Flüssigkeiten wahrnimmt, wenn man dieselben in mit Kautschukstopfen verschlossenen Kolben destillirt.

Ein scharfer Nachweis der Polysulfide besteht auch darin, dass man dieselben auf Zusatz von etwas Cyankalium concentrirt, die Lösung ansäuert und mit Eisenchlorid versetzt. Während des Eindampfens mit Cyankalium entsteht aus dem Polysulfid ein Monosulfid, während der überschüssige Schwefel sich mit dem Cyankalium zu Schwefelcyankalium verbindet, welches nach dem Ansäuern und Hinzufügen von Eisenchlorid die rothe Färbung des Eisenrhodanids erzeugt. War das Polysulfid Schwefelammonium, so verflüchtigt sich das gebildete Ammoniummonosulfid während des Eindampfens.

Quantitative Bestimmung des Schwefels.

Handelt es sich um die Bestimmung von freiem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel, z. B. in einem Schwefelerz, so zieht man die fein gepulverte Substanz bis zur Erschöpfung mit Schwefelkohlenstoff aus, verdampft die Lösung in einem tarirten Gefäss auf dem Wasserbade und trocknet den zurückbleibenden Schwefel bei 100° bis zum constanten Gewicht, aber nicht länger als eben erforderlich, um eine Verflüchtigung von Schwefel zu vermeiden.

Da beim Abdampfen des Schwefelkohlenstoffs infolge der Schwere der Dämpfe eine Entzündung derselben immerhin möglich ist, so führt man die Operation zweckmässig in einem kleinen, leichten Kolben auf dem Wasserbade bei möglichst niedriger Temperatur aus und verbindet den Kolben mit einem Liebig'schen Kühler.

Der anzuwendende Schwefelkohlenstoff darf beim Verdampfen einer Probe keinen Rückstand hinterlassen.

Die Extraction der Substanz geschieht am bequemsten mit Hülfe eines der zur Fettextraction dienenden Apparate, von welchen derjenige von R. Frühling im vorliegenden Falle seine besonderen Vorzüge besitzt. Zur Aufnahme der zu extrahirenden Probe dient ein leichtes Glasgefäss *A*, welches äusserlich den gewöhnlichen Wägegläschen gleicht und bequem auf die Wagschale gestellt werden kann. Dasselbe ist unten offen und besitzt nahe am unteren Ende eine eingeschmolzene trichterförmige Scheidewand. Das Trichterrohr setzt sich nach oben in ein heberförmig gebogenes, fest an der Glaswand anliegendes Rohr fort, so dass Raum genug übrig bleibt, um eine cylinderförmige, unten geschlossene Hülse aus Filtrirpapier, wie sie jetzt zu diesem Zweck im

Handel vorkommen, einzusetzen. Der Rand der Papierhülse muss natürlich die obere Krümmung des Heberrohres überragen. Nach dem Einsetzen der Filtrirhülse wird das offene Gefäss im Luftbade auf 100° erhitzt, um das Filter zu trocknen, und nach dem Erkalten im Exsiccator bei aufgesetztem Glasstopfen tarirt. Darauf wird die Probe eingefüllt und deren Gewicht bestimmt. Ist ein Austrocknen der Substanz erforderlich, so kann dies durch erneutes Erhitzen im Luftbade geschehen.

Fig. 56. Fig. 57.

A

Das so vorgerichtete Wägeglas wird nun in das Glasrohr *B* eingesetzt und letzteres mittelst eines Korkes mit einem kleinen tarirten Erlenmeyer'schen Kolben verbunden, welcher mit reinem Schwefelkohlenstoff beschickt ist. An das Ansatzrohr *B* ist das seitliche Rohr *a* so angeschmolzen, dass der enge Theil mit dem oberen Theile des weiten Rohres in Verbindung steht. Ausserdem ist an der Stelle, wo das weite Rohr in das enge übergeht, ein dünnes Glasrohr *b* eingeschmolzen. In die obere Oeffnung des Rohres *B* wird vermittelst Glasschliff das Rohr *C* eingesetzt, welches mit einem aufgerichteten Liebig'schen Kühler oder einfach mit einer in einem Wasserbehälter befindlichen Glasschlange verbunden wird.

Die Extraction mit Hülfe dieses Apparates geht nun in folgender Weise vor sich. Man befestigt das Rohr *B* mittelst einer Klemme an einem Stativ und senkt den Erlenmeyer-Kolben in den Dampfraum eines Wasserbades. Die Schwefelkohlenstoffdämpfe steigen durch das seitliche Rohr *a* auf und verdichten sich im Kühler, so dass die Flüssigkeit auf die in der Papierhülse befindliche Substanz tropft. Sobald der condensirte Schwefelkohlenstoff bis über die obere Krümmung des Heberrohres gestiegen ist, tritt der Heber in Function und entleert die durch das Papier filtrirte Schwefellösung durch das Rohr *b* in den Erlenmeyer-Kolben, von wo aus die Dämpfe immer wieder aufsteigen und von neuem als Flüssigkeit auf die Substanz fallen.

Nach geschehener Extraction destillirt man, wie S. 220 beschrieben, den Schwefelkohlenstoff aus dem Erlenmeyer-Kölbchen ab und bestimmt das Gewicht des Schwefels.

Zur Controle kann man das Einsatzgefäss *A*, nach dem Verdunsten des anhaftenden Schwefelkohlenstoffs im Luftbade, sammt seinem Inhalte wägen und kann ferner den Rückstand zur eventuellen weiteren Untersuchung benutzen.

Zu dem Extractionsgefässe *B* gehören mehrere Einsatzgefässe *A*, so dass nach Beendigung des einen Versuches sofort ein anderer angestellt werden kann.

In Ermangelung eines Extractionsapparates müsste man die in einem Asbestfilterröhrchen befindliche Substanz so lange mit immer neuen Mengen von Schwefelkohlenstoff übergiessen, bis das Filtrat beim Verdunsten auf einem Uhrglase keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Auf indirectem Wege kann man den Schwefel auch durch Erwärmen mit Schwefelnatrium- oder Natriumsulfitlösung bestimmen. Nach erfolgter Auflösung des Schwefels wäscht man den Rückstand mit Wasser zur Entfernung des Lösungsmittels aus und bestimmt das Gewicht des Rückstandes. Diese Methode ist nur dann zulässig, wenn die Substanz keine anderen, in den Lösungsmitteln und in Wasser löslichen Bestandtheile enthält.

Von den genannten Lösungsverfahren wird auch überall da Gebrauch gemacht, wo es sich um Befreiung eines Niederschlages von beigemengtem Schwefel handelt (vergl. Bd. I, S. 48, 112, 123, 150, 157).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Schwefels in den Sulfiden. Je nachdem die Sulfide in Wasser löslich oder unlöslich, und je nachdem die unlöslichen leicht oder schwierig zersetzbar sind, sind auch die anzuwendenden Methoden einfach oder complicirt. Die löslichen Sulfide, zu denen nur die der Alkalien, des Ammoniums und der Erdalkalien gehören, können als Monosulfide, Sulfhydrate oder Polysulfide vorkommen, und es kann Aufgabe der Analyse sein, ausser dem Gesammtschwefel die verschiedenen Schwefelungsstufen zu bestimmen.

Die Bestimmung des Gesammtschwefels geschieht bei den Alkalisulfiden am besten auf nassem Wege dadurch, dass man die Lösung mit einem Oxydationsmittel behandelt, den gesammten Schwefel also zu Schwefelsäure oxydirt, welche in Form von Baryumsulfat gefällt und gewogen wird. Das bequemste Oxydationsmittel ist eine mit überschüssigem Ammoniak versetzte Lösung von schwefelsäurefreiem Wasserstoffsuperoxyd, von welcher man einen Ueberschuss zu der Lösung des Sulfids hinzufügt, wonach man so lange erwärmt, bis der ausgeschiedene Schwefel oxydirt, die Lösung also klar geworden ist. Danach säuert man mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum (siehe Bestimmung der Schwefelsäure).

Anstatt des Wasserstoffsuperoxyds kann man auch die weniger bequemen Oxydationsmittel Chlor und Brom anwenden. Man fügt zu der Lösung Kali- oder Natronlauge und versetzt mit kleinen Mengen Brom oder leitet Chlorgas in die Lösung, bis aller Schwefel oxydirt ist. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie vorhin.

Die Oxydation auf trockenem Wege ist bei den Sulfiden der Erdalkalien vorzuziehen; man kann sie auch bei den im festen Zustande vorliegenden Alkalisulfiden anwenden. Zu dem Zweck mengt man die

Substanz mit etwa dem 10fachen Gewichte eines Gemisches von 4 Thln. Natriumcarbonat und 2 Thln. Kaliumnitrat. Statt letzterer Substanz kann man auch 1 Thl. Kaliumchlorat oder -perchlorat nehmen. Nach sorgfältigem Durchmischen erhitzt man die Masse allmählich im Platintiegel bis zum Schmelzen, erhält sie kurze Zeit in Fluss und lässt erkalten. Man bringt die Schmelze in ein Becherglas (vergl. Bd. I, S. 604), weicht sie mit Wasser auf, filtrirt, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum. Da, wie bei der Bestimmung der Schwefelsäure (s. diese) angegeben wird, die Alkalisalze der genauen Bestimmung der Schwefelsäure hinderlich sind, wird man diese Schmelzmethode nur im Nothfalle anwenden. Bei hohem Schwefelgehalt kann die Oxydation so lebhaft verlaufen, dass die Masse aus dem Tiegel herausgeschleudert wird. Man beugt diesem Uebelstande dadurch vor, dass man dem Gemisch etwas Kochsalz zusetzt, wodurch die Reaction gemässigt wird (De Koninck).

Bezüglich des durch den Schwefelgehalt des Leuchtgases bedingten Fehlers ist das S. 219 Gesagte zu berücksichtigen.

Gelöste Sulfide können auch in der Weise analysirt werden, dass man den Schwefel durch eine Lösung von Silbernitrat oder besser Quecksilbercyanid ausfällt, danach mit Salpetersäure ansäuert und den Schwefel durch Oxydation des Metallsulfids bestimmt (siehe Bestimmung des Schwefelwasserstoffs).

Der Gesammtschwefel der Monosulfide und der Sulfhydrate, d. h. derjenigen Sulfide, welche beim Zersetzen mit Säuren keinen Schwefel als solchen abscheiden, lässt sich durch Bestimmen des bei dieser Zersetzung entwickelten Schwefelwasserstoffs ermitteln. Als Zersetzungsapparat kann der in Bd. I, Fig. 10, S. 152 oder Fig. 43, S. 418 abgebildete benutzt werden.

Will man in löslichen Polysulfiden ausser der Gesammtmenge des Schwefels diejenige Menge Schwefel bestimmen, welche dem Monosulfid entspricht, so ermittelt man in einer Probe den Gesammtschwefel durch Oxydation mit ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd (S. 222) und in einer anderen Probe den Schwefelwasserstoff, welcher sich durch Zersetzen mit Salzsäure oder Schwefelsäure entwickelt (siehe vorhin); die im gefundenen Schwefelwasserstoff enthaltene Menge Schwefel entspricht dem Monosulfid.

Um in einem Hydrosulfid die an das Metall und die an Wasserstoff gebundene Schwefelmenge zu bestimmen, verfährt man ähnlich, wie bei der Analyse der Mineralwasser ausgeführt wurde (S. 180 ff.). Die Frage wird aber dadurch verwickelter, dass diese Sulfide fast immer Sauerstoffverbindungen des Schwefels (Thiosulfat) enthalten. Die Analyse solcher Gemische siehe weiter unten.

Die Bestimmung des Schwefels in unlöslichen Sulfiden wurde schon in Bd. I an verschiedenen Stellen theils angedeutet, theils ausführlich besprochen; man vergleiche Bd. I, S. 30, Schwefelbestim-

mung im Bleiglanz; S. 151, im Schwefelantimon; S. 518 bis 525, im Eisen; S. 576, im Aluminium; S. 588, im Ferroaluminium; S. 592, in Thonen; S. 645, im Ferrochrom.

Ist ein Sulfid durch Salzsäure oder verdünnte Schwefelsäure vollständig zersetzbar in der Weise, dass der gesammte Schwefel als Schwefelwasserstoff entweicht, so führen die Bd. I, S. 151. 518 ff. und 576 beschriebenen Methoden zum Ziel.

Es wurde auch Bd. I, S. 29 und 30 gezeigt, wie Sulfide, welche durch Salzsäure allein nicht zersetzt werden, ihren Schwefel bei Gegenwart von metallischem Zink als Schwefelwasserstoff abgeben.

Die auf genannte Weise nicht zersetzbaren Sulfide werden entweder durch Behandeln mit oxydirenden Säuren oder durch oxydirendes Schmelzen oder durch Erhitzen in einem Strome von Chlor, Brom oder Sauerstoff aufgeschlossen.

Bestimmung des Sulfidschwefels durch Auflösen der Sulfide.

Als oxydirende Säuren bezw. Säuregemische werden benutzt: rauchende Salpetersäure, Königswasser, bromhaltige Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, Kaliumchlorat und Chlorwasserstoff- oder Salpetersäure, Brom in Gegenwart von Wasser, Chlor in Gegenwart von Alkalien. In allen Fällen wird der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, und man hat nur dafür zu sorgen, dass die Oxydation eine vollständige ist und nicht ein Theil des Schwefels als solcher abgeschieden wird. Welches von den genannten Oxydationsmitteln im einzelnen Falle vorzuziehen ist, darüber lassen sich allgemeine Vorschriften nicht geben. Als Beispiele mögen folgende Sulfide erwähnt werden. Zinkblende kann mit rauchender Salpetersäure oder mit Königswasser oxydirt werden. Bleiglanz kann nach der Bd. I, S. 29 beschriebenen Weise analysirt werden. Nachdem man das Bleisuperoxyd abfiltrirt hat, verjagt man im Filtrat das Ammoniak, säuert stark mit Salzsäure an und erhitzt auf Zusatz von etwas Alkohol, um etwa noch vorhandenes Wasserstoffsuperoxyd oder gebildete Ueberschwefelsäure zu zerstören (da Baryumpersulfat löslich ist) und fällt mit Chlorbaryum. Zinnober lässt sich durch Behandeln mit Königswasser oder Salpetersäure oxydiren.

Die Substanz muss stets fein gepulvert sein, und es empfiehlt sich, das Oxydationsmittel anfangs in der Kälte oder in gelinder Wärme einwirken zu lassen; scheidet sich dabei Schwefel aus, so bleibt derselbe doch in so fein vertheiltem Zustande, dass er beim nachfolgenden stärkeren Erwärmen leicht oxydirt wird, bevor er zum Schmelzen gelangt. Letzteres würde stattfinden, wenn man von anfang an stark erwärmt, und in diesem Falle würde die Oxydation so lange dauern, dass man den Versuch besser als misslungen aufgiebt. Oxydirt man mit rauchender Salpetersäure, so befeuchtet man, da dieselbe in der

Regel sehr heftig auf die fein gepulverten Sulfide einwirkt, letztere vorher mit gewöhnlicher concentrirter Salpetersäure.

Wendet man Königswasser an und will die Säuremischung im Kolben oder in der Porcellanschale, in welcher sich die Probe befindet, selbst vornehmen, so muss zuerst die concentrirte Salpetersäure zugegeben werden und dann allmählich die concentrirte Chlorwasserstoffsäure; wollte man letztere Säure zuerst hinzufügen, so könnte unter Umständen Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff entweichen.

Am besten giebt man das Säuregemisch (10 ccm einer Mischung von 3 Vol. Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 und 1 Vol. concentrirter Salzsäure) direct zu der in einer tiefen Porcellanschale befindlichen Substanz (0,5 g Schwefelkies oder eines anderen Kieses, oder entsprechend mehr von schwefelärmerer Substanz) schnell hinzu, bedeckt sofort mit einem Uhrglase und unterstützt die Einwirkung zuletzt durch Erwärmen. Hierbei ist keine Gefahr für Entweichen von Schwefelwasserstoff vorhanden. Nur selten wird etwas freier Schwefel abgeschieden, den man durch vorsichtigen Zusatz einer Messerspitze von Kaliumchlorat in Lösung bringt. Nachdem man in offener Schale zur Trockne verdampft hat, dampft man noch einmal mit 5 ccm concentrirter Salzsäure zur Trockne, um die Nitrate, welche der Schwefelsäurefällung hinderlich sind, zu zersetzen. Schliesslich wird mit 1 ccm concentrirter Salzsäure befeuchtet und mit heissem Wasser aufgenommen. Diese von Lunge zur Oxydation der Schwefelkiese angegebene Methode ist durchaus sicher. Enthält die Substanz, wie Schwefelkies, viel Eisen, so wird die Bestimmung der Schwefelsäure nach der S. 303 ff. angegebenen Methode ausgeführt. Es mag hier darauf aufmerksam gemacht werden, dass in derselben Probe das Eisen nicht bestimmt werden kann, weil nach den Versuchen von Marchlewski beim Trockendampfen, nach Zusatz von concentrirter Salzsäure, Eisenchlorid merklich verflüchtigt wird.

Ist die Substanz mehr erdiger Natur, wie z. B. Schlacken, Schlackencemente, so versetzt man die durch Auflösen des Rückstandes in heissem Wasser und Salzsäure erhaltene Flüssigkeit, ohne zu filtriren, mit Ammoniak, wodurch die Sesquihydroxyde (Eisen, Aluminium) abgeschieden werden, und gleich darauf mit Ammoniumcarbonat zur Fällung des Calciums. Etwa vorhandenes Bicarbonat wird durch kurzes Erwärmen zersetzt, wonach der Niederschlag abfiltrirt und im eingeengten Filtrate, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure gefällt wird.

In einzelnen Fällen, wenn die Zersetzung mit den genannten Oxydationsmitteln besondere Schwierigkeiten bietet, führt das Aufschliessen mit Brom unter Druck zum Ziel. Man bringt die Substanz in ein an einem Ende zugeschmolzenes Einschmelzrohr, verengt einige Centimeter vom anderen Ende das Rohr so weit, dass noch ein dünn ausgezogenes Trichterrohr hindurchgeht, und giesst durch dieses zu-

nächst etwas Wasser und alsdann eine reichliche Menge Brom. Darauf zieht man die verengte Stelle zu einem starkwandigen Capillarrohre aus und schmelzt ab. Nachdem man den Inhalt durch starkes Schütteln gemischt hat, bringt man das Rohr in ein Wasserbad oder besser in einen als Luftbad dienenden Röhrenofen und erhitzt in einem Raume, in welchem eine eventuelle Explosion keinen Schaden anrichtet. Die vollständig im Bade erkaltete Röhre wird in der Weise geöffnet, dass man die Spitze des Capillarrohres nach dem Anritzen mit einer Feile abbricht, etwa vorhandene Gase entweichen lässt und dann die Röhre behufs Entleerung weiter öffnet. Der Vorsicht halber umwickelt man das Rohr, während man die Spitze anritzt und abbricht, mit einem dicken Tuche.

Die Behandlung mit Chlor in alkalischer Lösung eignet sich zur Oxydation der Sulfide von Zinn, Antimon und Arsen. Man trägt dieselben in Kali- oder Natronlauge ein, leitet Chlor in die Lauge, bis die Reaction der Flüssigkeit sauer wird, und erhitzt, wenn nöthig nach vorhergegangener Filtration, mit Salzsäure bis zur Zerstörung des gebildeten Chlorates, wonach die Schwefelsäure wie gewöhnlich gefällt wird. Bei Substanzen, welche durch Säuren nicht vollständig zersetzt werden, z. B. Schlacken, giebt die Methode zu niedrige Resultate.

Bestimmung des Sulfidschwefels durch oxydirendes Schmelzen.

Man mengt die Substanz in einem geräumigen Platintiegel mit dem zehnfachen Gewichte einer Mischung aus 2 Thln. Natriumcarbonat und 1 Thl. Natriumnitrat, bedeckt das Gemenge mit einer Schicht dieser Mischung, erhitzt allmählich über einer Weingeistlampe (vergl. S. 219) zum Schmelzen und löst die Schmelze in Wasser auf (vergl. Bd. I, S. 604). Enthielt das Sulfid Blei, so geht, weil die Lösung Aetznatron enthält, etwas Blei in Lösung, welches durch Einleiten von Kohlendioxyd abgeschieden wird. Man filtrirt in einen Messkolben, kocht den unlöslichen Rückstand der Schmelze mit einer Lösung von Natriumcarbonat aus, filtrirt und wäscht mit siedendem Wasser, dem man etwas Natriumcarbonat zusetzt, so lange, bis eine angesäuerte Probe des Filtrates mit Chlorbaryum auch nach längerem Stehen keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt.

Ein aliquoter Theil der Lösung wird mit Salzsäure angesäuert, mehrmals auf Zusatz von Salzsäure (zur Entfernung der Salpetersäure) zur Trockne verdampft, worauf man den Rückstand mit verdünnter Salzsäure aufnimmt und in der filtrirten Lösung die Schwefelsäure mit Chlorbaryum ausfällt.

Dieses genaue, auf alle Schwefelverbindungen anwendbare, aber umständliche Verfahren wurde von R. Fresenius[1]) für die Schwefel

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 335 (1877).

bestimmung im Schwefelkies und in Abbränden angegeben und bezweckte, die Schwefelsäure in einer von Eisenoxyd freien Lösung zu fällen. Seitdem sind Verfahren auf nassem Wege ausgearbeitet worden, welche den gedachten Zweck einfacher und schneller erreichen und auf welche hier schon hingewiesen werden soll (s. S. 303 ff.).

Ein anderes oxydirendes Schmelzgemisch besteht aus 8 Thln. eines Gemenges aus gleichen Theilen Kaliumchlorat, Natriumcarbonat und Chlornatrium unter Anwendung eines Porcellantiegels. Der Porcellantiegel ist auch bei der Soda-Salpetermischung anzuwenden, wenn die Natur des Sulfids eine Gefährdung des Platintiegels voraussetzen lässt, wie z. B. beim Bournonit (Schwefelantimonblei — Schwefelantimonkupfer).

Zu beachten ist, dass bei diesem Schmelzverfahren ausser dem Sulfidschwefel auch der in natürlichen Sulfiden (Schwefelkies) häufig vorkommende Sulfatschwefel (Baryumsulfat) in Lösung geht und mit bestimmt wird (siehe die speciellen Methoden).

Bestimmung des Sulfidschwefels durch Erhitzen der Substanz in einem Strome von Chlor, Brom oder Sauerstoff.

Gewisse Hüttenproducte (Kupfer- oder Bleispeisen), sowie auch natürlich vorkommende Sulfide (Rothgültigerz, Fahlerze u. a.) werden häufig zur vollständigen Zersetzung im Chlorstrome erhitzt. Hierbei gehen über oder können übergehen die Chloride von Arsen, Antimon, Zinn, Molybdän, Vanadin, Quecksilber, Wismuth (Eisen und Zink zum Theil), Phosphor, Selen und sämmtlicher Schwefel, während Kupfer, Silber, Blei, Gold, Nickel, Kobalt, Mangan, Uran, Kohlenstoff und Silicium zurückbleiben. Wie S. 218 erwähnt, wird der in das Wasser oder die verdünnte Salzsäure der Vorlage überdestillirte Chlorschwefel durch überschüssiges Chlor zu Schwefelsäure oxydirt, welche nach Ausfällen der Metalle durch Schwefelwasserstoff bezw. Schwefelammonium mit Chlorbaryum gefällt wird.

Zersetzung der Sulfide im Sauerstoffstrome.

P. Jannasch [1]) füllt die fein gepulverte Substanz aus einem Wägeröhrchen in die Verbrennungsröhre *F* des Apparates (Fig. 7, Bd. I, S. 107) und verbindet letztere mit einem Sauerstoffgasometer unter Zwischenschaltung von concentrirter Schwefelsäure und Natronkalk zum Trocknen und Reinigen des Gases [2]). Die Vorlage und die

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 32, 212 (1873); Journ. f. prakt. Chem. 40, 237 (1889); 41, 566 (1890); 45, 94, 103 (1892); Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 303 (1894); 12, 129, 358 (1896). — [2]) Das Princip der Methode war schon von A. Sauer [Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 32 (1873)] benutzt worden.

beiden folgenden Volhard'schen Waschflaschen (oder Peligotröhren) werden mit 3 procentigem Wasserstoffsuperoxyd beschickt, oder mit Bromwasser, welchem man in der Vorlage etwa 1/2 ccm, in den Waschflaschen je zwei bis drei Tropfen reines Brom zufügt. An die Absorptionsflaschen schliesst man noch ein Becherglas an, welches man mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd (1 Thl. des Reagens und 1 Thl. Wasser), oder bei Benutzung von Brom mit Alkohol oder Natronlauge füllt.

Nach vorsichtigem Anwärmen des Verbrennungsrohres erhitzt man stärker und so lange, bis alles entstandene Sulfat sicher zersetzt ist, was sich nach dem Aussehen des Oxydes und dem Nachlassen der Dampfbildung in den ersten Vorlagen beurtheilen lässt. Kupferkies wird sehr leicht oxydirt; auch Pyrit zersetzt sich leicht und bildet neben Schwefeldioxyd viel ölige Schwefelsäure. Aus Zinkblende entsteht vorwiegend Schwefeldioxyd; die Probe muss wegen der trägeren Oxydation sehr fein gepulvert sein und länger geglüht werden. Die Temperatur braucht in keinem Falle bis zum Erweichen des Glases gesteigert zu werden. Ab und zu erhitzt man den Schenkel *b* sowie die Schliffstelle bei *c* mit einer Flamme, um dort condensirte Schwefelsäure überzutreiben. Die Zersetzung von etwa 0,75 g Substanz erfordert ungefähr eine Stunde.

Nach beendigter Zersetzung lässt man im Sauerstoffstrome erkalten, entleert den Inhalt der Vorlagen in eine Schale und dampft denselben auf Zusatz von 10 ccm verdünnter Salzsäure, 5 ccm verdünnter Salpetersäure und von 5 ccm Alkohol (vergl. S. 224) bis auf die Hälfte ein, wonach man die Schwefelsäure in einem Becherglase mit Chlorbaryum ausfällt.

Hatte man zur Aufnahme der Verbrennungsproducte des Schwefels Bromwasser vorgelegt, so verdampft man den Inhalt der Vorlagen bis zur Entfernung des Broms und fällt die Schwefelsäure aus (vergl. Bd. I, S. 520, Note 1).

Wie man bei der Oxydation des Zinnobers nach dieser Methode verfährt, wurde schon Bd. I, S. 68 beschrieben.

Enthalten die Sulfide Arsen, so geht der grösste Theil desselben in Form von arseniger Säure mit in die Vorlagen über, was für die Fällung der Schwefelsäure nicht hinderlich ist.

Die Zersetzung der Sulfide in einem mit Bromdämpfen beladenen Strome von Kohlendioxyd kann nach Jannasch ebenfalls in dem Apparate Fig. 7 (Bd. I, S. 107) ausgeführt werden. Die Metalle werden dabei in Bromide umgewandelt, während der Schwefel als flüchtiges Schwefelbromür, S_2Br_2, überdestillirt, welches sich mit dem Wasser (bezw. der verdünnten Salzsäure) der Vorlage und überschüssigem Brom schon in der Vorlage zum grössten Theil zu Schwefelsäure oxydirt:

$$S_2Br_2 + 10\,Br + 8\,H_2O = 2\,H_2SO_4 + 12\,HBr.$$

Zur vollständigen Oxydation des beim Entleeren der Vorlage in eine Schale noch unzersetzten öligen Bromschwefels fügt man eine reichliche Menge Brom zur Flüssigkeit und erhitzt, bis die Lösung klar geworden ist, wonach das freie Brom verjagt und die Schwefelsäure wie gewöhnlich gefällt wird.

Das Erhitzen im Bromstrome ist wegen der bequemeren Darstellung des Gasstromes dem im Chlorstrome vorzuziehen. Die schwefelsäurehaltige Flüssigkeit in der Vorlage enthält, wie beim Chlorverfahren, einen Theil der Metalle als Bromide (vergl. S. 227).

Wie Bd. I, S. 107, 2) bemerkt wurde, können die Zersetzungen im Chlor-, Brom- und Sauerstoffstrome auch im Porcellanschiffchen im Glasrohre, z. B. in dem in Bd. I, S. 246, Fig. 21 abgebildeten Apparate vorgenommen werden. Bei Anwendung von Chlor und Brom müssen die Verbindungen der einzelnen Apparatentheile möglichst aus Kork anstatt aus Kautschuk hergestellt werden (am besten sind Glasschliffe); bei Benutzung von Kautschuk sind die Enden der Glasröhren in feste Berührung mit einander zu bringen.

Die Methode ist wegen des complicirten Apparates umständlicher als die Methoden auf nassem Wege, welche letzteren ausserdem gestatten, mehrere Proben gleichzeitig anzusetzen. Sie ist aber von Nutzen für Substanzen, welche ihren Sulfidschwefel durch Zersetzen mit Säuren nicht als Schwefelwasserstoff abgeben und welche ausserdem lösliche Sulfate, wie Calciumsulfat, enthalten.

Aus der kritischen Prüfung einer grossen Anzahl von Sulfidschwefelbestimmungsmethoden, welche L. P. Marchlewski [1]) an einem Schlackencement ausgeführt hat, der neben 1,26 Proc. Sulfidschwefel 0,012 Proc. Sulfatschwefel enthielt, ergiebt sich, dass folgende Methoden die empfehlenswerthesten sind.

Zunächst ist zu unterscheiden, ob eine Substanz nur Sulfidschwefel oder neben diesem auch Sulfat enthält, ob letzteres in Säuren löslich ist, z. B. Calciumsulfat, oder ob dasselbe unlöslich ist, wie Baryumsulfat, ferner ob es auf die Kenntniss des Sulfatschwefels ankommt oder nicht.

Für den einfachsten Fall, wo der Sulfatschwefel nicht bestimmt zu werden braucht, führt die directe jodometrische Methode am schnellsten zu genauen Resultaten. Man zersetzt die Substanz in dem Fig. 10, Bd. I, S. 152 abgebildeten Apparate durch verdünnte Salzsäure (1 : 10) und leitet den Schwefelwasserstoff durch ein Zehnkugelrohr (Bd. I, S. 804, Fig. 72), welches mit 50 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung und 50 ccm Wasser beschickt ist. Das Austreiben des Gases wird durch Wasserstoff oder Kohlendioxyd bewirkt, welches durch eine concentrirte Lösung von Kaliumpermanganat von beigemengtem Schwefel-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 1, 403 (1893).

wasserstoff gereinigt wurde. Zur Verhütung von Jodverlust durch Verflüchtigung schaltet man hinter das Zehnkugelrohr eine Waschflasche, welche 50 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung enthält. Marchlewski hält, übereinstimmend mit v. Reis, die Verdrängung der Luft aus dem Apparate vor Beginn der Zersetzung für unnöthig; rathsam ist dieselbe immerhin.

Nach Beendigung des Versuches wird die Jodlösung mit der Thiosulfatlösung in einem Becherglase vereinigt und der Ueberschuss von Thiosulfat mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung auf Zusatz von Stärkelösung zurücktitrirt. Das hierbei verbrauchte Volumen Jodlösung ist gleich dem durch den Schwefelwasserstoff reducirten Volumen Jodlösung.

Nach dem Schema:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$

entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung (12,59 g J im Liter) 0,001592 g Sulfidschwefel (H = 1).

Verdünnt man bei der Titration die Flüssigkeit stark mit Wasser [C. Friedheim[1]) verdünnt 50 ccm $\frac{n}{20}$-Jodlösung mit 1,5 Liter Wasser], so tritt die Endreaction vollständig scharf ein und wird nicht durch das Opalisiren des ausgeschiedenen Schwefels gestört.

Die jodometrische Methode kann auch in einer anderen Weise ausgeführt werden. Anstatt Jodlösung legt man zwei Waschflaschen vor, welche jede mit 50 ccm einer ganz schwach mit Essigsäure angesäuerten, 5 procentigen Zinksulfatlösung beschickt sind. Vor der Zersetzung wird der ganze Apparat mit reinem Wasserstoff gefüllt. Nach beendigter Zersetzung und gänzlicher Austreibung des Schwefelwasserstoffs vereinigt man den Inhalt der beiden Waschflaschen, in welchen sämmtlicher Schwefelwasserstoff in Form eines Zinksulfidniederschlages enthalten ist, in einer Stöpselflasche, verdünnt auf etwa 1 Liter mit luftfreiem Wasser, versetzt mit mässig concentrirter Salzsäure, schüttelt um, wobei das Schwefelzink sich nur theilweise löst, und versetzt sofort mit überschüssigem Jod. Hierbei tritt Lösung des Schwefelzinks unter Ausscheidung von Schwefel ein:

$$ZnS + 2HCl + 2J = ZnCl_2 + 2HJ + S.$$

Der Ueberschuss an Jod wird mit Thiosulfat zurücktitrirt, und aus dem verbrauchten Jod berechnet man den Sulfidschwefel wie vorhin. Der Vorzug der Methode besteht in einem geringeren Jodverbrauch als bei der vorherigen „rein“ jodometrischen Methode. Wie

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1484 (1887).

bei letzterer, ist die starke Verdünnung mit Wasser wegen des fein vertheilten Schwefels erforderlich.

Dieses von Marchlewski benutzte Verfahren wurde von v. Berg[1]) zur Bestimmung des Schwefelzinks und Schwefelcadmiums angewandt.

Von den nicht jodometrischen Methoden ist die beste die, bei welcher der Schwefelwasserstoff in ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd aufgefangen und in Form von Baryumsulfat bestimmt wird (siehe Bd. I, S. 151). Dieselbe erfordert nur einen grösseren Zeitaufwand. Marchlewski zieht dem Perlrohr das Zehnkugelrohr vor, weil zum Auswaschen der Glasperlen mehr Wasser nöthig ist und das Concentriren somit länger dauert.

Die drei im Vorstehenden beschriebenen directen Methoden sind bei allen Substanzen anwendbar und empfehlenswerth, welche ihren Sulfidschwefel in Form von Schwefelwasserstoff abgeben und bei welchen es auf die Bestimmung des Sulfatschwefels nicht ankommt.

Neben denselben sind auch vielfach indirecte Methoden in Gebrauch, welche darin bestehen, zunächst in einer Probe den Sulfidschwefel zu Schwefelsäure zu oxydiren und alsdann den Gesammtschwefel — Sulfid und Sulfat — in Form von Baryumsulfat zu bestimmen; danach wird der Sulfidschwefel durch Zersetzen mit Salzsäure in Form von Schwefelwasserstoff verjagt und der rückständige Sulfatschwefel bestimmt. Der Sulfidschwefel ergiebt sich aus der Differenz. Sehr genaue Resultate giebt die Methode von Lunge (S. 225).

Der Oxydation mit Königswasser gleichwerthig ist diejenige mit Kaliumchlorat und Salzsäure. Man erhitzt z. B. 1 g Schlackencement mit 10 g Kaliumchlorat und 100 ccm Wasser zum Sieden, fügt, sobald die stürmische Reaction vorüber ist, weitere 5 ccm Säure hinzu und wiederholt dies, bis die Chlorentwicklung aufgehört hat und alles Lösliche in Lösung ist. Die Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und in heissem Wasser gelöst. Nach Abscheidung der Sesquioxyde und des Calciums (S. 225) wird die Schwefelsäure gefällt.

Anstatt Salzsäure kann man, nach Storer, auch Salpetersäure anwenden. Man übergiesst die Substanz in einer Porcellanschale mit 50 ccm Salpetersäure von 39° Bé., stülpt einen umgekehrten Trichter in die Schale und giebt von Zeit zu Zeit Krystalle von Kaliumchlorat unter dem Trichterrand hinzu.

Die Oxydation mit rauchender Salpetersäure steht den vorhin genannten Oxydationsmitteln nach, weil nur zu häufig Abscheidung von Schwefel stattfindet, was einen Zeitverlust verursacht.

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 23 (1887).

Technische Werthbestimmung von Schwefelnatrium und Natriumhydrosulfid.

Lässt man Schwefelwasserstoff auf Natronlauge einwirken, so können in der Zusammensetzung des Productes, je nach der Dauer der Behandlung, folgende Fälle eintreten: 1. Bei zu kurzer Behandlung bleibt ein Theil Natriumhydroxyd unverändert; der gesättigte Antheil des Hydroxyds kann nur als Monosulfid vorhanden sein, so dass das Product aus Natriumsulfid, Na_2S, plus einem Ueberschuss von Hydroxyd, $NaOH$, besteht. 2. Es wird so viel Schwefelwasserstoff zugeführt, dass alles Hydroxyd genau in Monosulfid, Na_2S, umgewandelt wird. 3. Es wird ein Ueberschuss von Schwefelwasserstoff zugeführt; derselbe wandelt einen Theil des Monosulfids in Natriumhydrosulfid, $NaSH$, um. 4. Der Schwefelwasserstoff wird bis zur vollständigen Umwandlung des Monosulfids in Hydrosulfid eingeleitet und kann 5. ausserdem noch im Ueberschuss vorhanden sein.

Die Zusammensetzungen 2. und 4. sind schwierig herzustellen, sie kommen daher nicht in betracht. In der Praxis kommt nur der erste Fall vor, wobei das krystallisirte Product also aus einem Gemenge von Monosulfid ($Na_2S + 9\,H_2O$) und $NaOH$ besteht, und ferner ein Gemenge von Natriumsulfid ($Na_2S + 9\,H_2O$) und Hydrosulfid ($NaSH$), welches erhalten wird, wenn man die im 5. Falle erhaltene Lösung durch Zusatz einer Menge von Natriumhydroxyd, welche der angewandten gleich ist, in Monosulfid umwandeln will. Der überschüssige Schwefelwasserstoff bildet alsdann mit einem Theile des Monosulfids Natriumhydrosulfid, so dass dieser Fall mit dem 3. identisch ist.

Die zur Untersuchung kommenden Gemenge können also bestehen

1. aus $(Na_2S + 9\,H_2O) + NaOH$,
2. aus $(Na_2S + 9\,H_2O) + NaSH$,

während ein Gemenge von Natriummonosulfid, -hydrosulfid und -hydroxyd unmöglich ist.

P. Dobriner und W. Schranz[1]) haben ein einfaches technisches Verfahren angegeben, um die Zusammensetzung der genannten beiden Gemenge durch Titration zu ermitteln, wobei sie von folgender Ueberlegung ausgehen.

1. Bestimmung von Natriummonosulfid neben Natriumhydrosulfid.

Ein Gemenge von Natriummonosulfid und -hydrosulfid lässt sich betrachten als ein Gemenge von Natriummonosulfid und freiem Schwefelwasserstoff:

$$Na_2S + 2\,NaSH = Na_2S + Na_2S + H_2S.$$

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 453.

Bestimmt man nun in einem solchen Gemenge die Menge des Natriums und berechnet dieselbe auf $Na_2S + 9\,H_2O$, so repräsentirt das Resultat jedenfalls den ganzen gebundenen Schwefelwasserstoff, so dass letzterer sich daraus berechnen lässt. Bezeichnet man die aus dem Natrium in Procenten berechnete Menge $(Na_2S + 9\,H_2O)$ mit B, so ergiebt sich die Proportion

$$\overset{Na_2S + 9\,H_2O}{240} : \overset{H_2S}{34} = B : x\ ^{1)},$$

woraus $x = \frac{34}{240} B$ Proc. gebundener Schwefelwasserstoff.

Bestimmt man anderseits in einer gleich grossen Probe des Gemenges durch Jod den gesammten Schwefelwasserstoff und bezeichnet dessen Menge in Procenten mit H_f, so ist $H_f - \frac{34}{240} B$ der Ueberschuss an H_2S, welcher also mit Na_2S zu $NaHS$ verbunden ist.

Die genannten Autoren drücken nun die Grösse H_f, aus weiter unten angegebenen Gründen, mit Hülfe einer anderen Grösse aus. Sie berechnen zunächst die aus der Jodtitration erhaltene Zahl nicht in H_2S, sondern in Procenten $(Na_2S + 9\,H_2O)$ und bezeichnen diesen Procentgehalt mit A. Diese Zahl entspricht nicht dem wirklichen Gehalt an Monosulfid, sie enthält aber die Gesammtmenge an Schwefelwasserstoff, welcher sich mit Hülfe von A ausdrücken lässt durch die Proportion:

$$\overset{Na_2S + 9\,H_2O}{240} : \overset{H_2S}{34} = A : x,$$

woraus $x = \frac{34}{240} A$ Proc. Gesammt-H_2S.

Die Differenz $\frac{34}{240} A - \frac{34}{240} B$ oder $\frac{34}{240} (A - B)$ ist also dieselbe, wie die oben mit $H_f - \frac{34}{240} B$ bezeichnete und bedeutet den freien Schwefelwasserstoff, aus dessen Menge man diejenige Menge Monosulfid berechnen kann, welche mit dem freien H_2S zu $NaSH$ verbunden ist:

$$\overset{\text{freier } H_2S}{34} : \overset{Na_2S + 9\,H_2O}{240} = \frac{34}{240} (A - B) : x,$$

woraus $x = (A - B)$ Proc. $(Na_2S + 9\,H_2O)$.

Diese Menge Monosulfid wird in Hydrosulfid umgerechnet nach der Proportion:

$$\overset{Na_2S + 9\,H_2O}{240} : \overset{2\,.\,NaSH}{2\,.\,56} = (A - B) : x,$$

[1]) Die von Dobriner und Schranz benutzten abgerundeten Atomgewichte sind bei dieser Berechnung beibehalten worden.

woraus $$x = \frac{112}{240}(A - B) = \frac{7}{15}(A - B) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (I)$$

Das Gemenge enthält also $\frac{7}{15}(A - B)$ Proc. NaSH.

Oben war der gesammte Na-Gehalt auf ($Na_2S + 9\,H_2O$) umgerechnet und mit B bezeichnet worden. Zieht man von dieser (zu grossen Zahl) die Menge $(A - B)$, d. h. die an H_2S zu NaSH gebundene Menge ($Na_2S + 9\,H_2O$) ab, so ergiebt $B - (A - B)$ oder $2B - A$ den Procentgehalt an $Na_2S + 9\,H_2O$ . . . . (II)

Die Bestimmung selbst wird nun in folgender Weise ausgeführt, wobei sich ergiebt, dass durch die von Dobriner und Schranz gewählten Einwagen die Titer der Lösungen und die Umrechnung der Resultate der Titrationen auf ($Na_2S + 9\,H_2O$) die ganze Rechnung sehr vereinfacht wird.

Man löst 6 g des Productes in Wasser, versetzt mit überschüssiger Normalschwefelsäure, kocht den Schwefelwasserstoff weg und titrirt den Säureüberschuss mit Normalnatronlauge unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indicator zurück. Die verbrauchten Cubikcentimeter Säure werden mit n bezeichnet, und das Resultat soll in Procenten ($Na_2S + 9\,H_2O$) ausgedrückt werden:

$$\underbrace{(Na_2S + 9\,H_2O)}_{240} + \underbrace{H_2SO_4}_{2.49} = Na_2SO_4 + H_2S + 9\,H_2O.$$

Da 1 ccm Normalschwefelsäure 0,049 g H_2SO_4 enthält, so entspricht derselbe 0,12 g ($Na_2S + 9\,H_2O$), also n ccm Säure $= 0{,}12\,n$ ($Na_2S + 9\,H_2O$), woraus sich der Procentgehalt nach der Proportion

$$6 : 0{,}12\,n = 100 : x \text{ ergiebt zu } x = \frac{12\,n}{6} = 2\,n.$$

Man braucht also nur die verbrauchten Cubikcentimeter Säure mit 2 zu multipliciren, so hat man $B = 2\,n$.

Zur Jodtitration wägt man 12 g Substanz ab und löst zu 1 Liter auf. 25 ccm (= 0,3 g Substanz) lässt man aus der Bürette in etwa 45 ccm einer $\frac{n}{20}$-Jodlösung einfliessen, die vorher mit etwa 10 ccm Normalschwefelsäure angesäuert und mit Wasser auf etwa 150 ccm verdünnt waren. Es muss hierbei die Gelbfärbung der Jodlösung verschwinden; im anderen Falle ist der Versuch mit weniger Jodlösung zu wiederholen, so dass Schwefelwasserstoff im Ueberschuss bleibt, welchen man nach Zufügung von Stärke mit der Jodlösung zurücktitrirt. Gesetzt, die Gesammtmenge des verbrauchten Jods sei m ccm, so rechnet man diese Zahl in folgender Weise auf ($Na_2S + 9\,H_2O$) um:

$$\underbrace{(Na_2S + 9\,H_2O)}_{240} + \underset{2.127}{2\,J} = 2\,NaJ + S + 6\,H_2O.$$

Da 1 ccm $\frac{n}{20}$-Jodlösung $\frac{0,0127}{2}$ g J enthält, so entsprechen m ccm Jod nach der Proportion:

$$2.127 : 240 = \frac{0,0127}{2} m : x$$

$$x = 0,006\, m\, g\ (Na_2S + 9\, H_2O),$$

oder in Procenten:

$$0,3 : 0,006\, m = 100 : x;\ x = 2\, m,$$

d. h. man hat auch hier die verbrauchten Cubikcentimeter Jod zu verdoppeln, um

$$A = 2\, m$$

zu erhalten. Setzt man die Werthe für A und B in die Formeln (I) und (II) ein, so ergiebt sich das verlangte Resultat.

2. Bestimmung von Schwefelnatrium neben Natriumhydroxyd.

Man titrirt in derselben Weise wie vorhin mit Säure und Lauge und erhält, wenn n ccm Normalsäure verbraucht wurden, $2\, n = V$ Proc. ($Na_2S + 9\, H_2O$). Diese Zahl enthält das sämmtliche, gebundene und freie Natriumhydroxyd, dessen Menge sich aus der Proportion

$$\underset{240}{Na_2S + 9\, H_2O} : \underset{2.40}{2.NaOH} = V, x, \text{ zu } x = \frac{80}{240} V \text{ oder } {}^1/_3\, V$$

berechnet. Die jodometrische Bestimmung, bei welcher m ccm $\frac{n}{20}$-Jodlösung verbraucht wird, ergiebt $2\, m = U$ Proc. ($Na_2S + 9\, H_2O$). Diese Zahl bedeutet direct den Gehalt an ($Na_2S + 9\, H_2O$); sie enthält also vom Natriumhydroxyd nur den gebundenen Theil, welcher sich nach der Proportion

$$\underset{240}{Na_2S + 9\, H_2O} : \underset{2.40}{2.NaOH} = U : x, \text{ zu } x = \frac{80}{240} U \text{ oder } {}^1/_3\, U$$

berechnet. $^1/_3\,(V - U)$ stellt somit die Menge des freien Natriumhydroxyds dar.

Die Zusammensetzung des Productes ist also:

U Proc. ($Na_2S + 9\, H_2O$) und $^1/_3\,(V - U)$ Proc. NaOH.

Natriumhydrosulfid ist also vorhanden, wenn $A > B$; im entgegengesetzten Falle enthält das Product freies Alkali.

Bei dieser Methode ist auf einen etwaigen Gehalt an Polysulfiden und Thiosulfat keine Rücksicht genommen. Diese Verbindungen kommen jedoch bei der Werthbestimmung des Schwefelnatriums gewöhnlich nicht in betracht.

Schweflige Säure und Sulfite.

Nachweis. Das Schwefeldioxyd, SO_2, giebt sich leicht durch seinen charakteristischen erstickenden Geruch zu erkennen. Gebläutes Jodstärkepapier wird durch Schwefeldioxyd entfärbt, ein mit Mercuronitrat getränkter Papierstreifen infolge Ausscheidung von Quecksilber grau gefärbt. Das Gas löst sich leicht in Wasser, bei 0° werden 79,8 Vol., bei 20° 39,4 Vol. aufgenommen[1]). Die Lösung enthält schweflige Säure, H_2SO_3, und röthet Lackmuspapier. Die schweflige Säure wird durch Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Brom, Jod in Schwefelsäure verwandelt:

$$H_2SO_3 + J_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Diese Oxydation findet also auch statt, wenn man das Schwefeldioxyd in Wasser leitet, welches die genannten Oxydationsmittel enthält.

Lässt man Wasserstoff im Entstehungszustande auf schweflige Säure einwirken, indem man in die mit Salzsäure versetzte Lösung metallisches Zink bringt, so wird die schweflige Säure unter Bildung von Schwefelwasserstoff reducirt, welch letzterer durch einen mit Bleiacetat getränkten Papierstreifen erkannt wird:

$$SO_2 + 6\,H = H_2S + 2\,H_2O.$$

Die Sulfite entwickeln mit nicht oxydirenden Säuren (Chlorwasserstoff-, Schwefelsäure) Schwefeldioxyd. Versetzt man die Lösung eines Alkalisulfits mit einer der genannten Säuren, so bleibt die Lösung klar, wodurch die Sulfite sich von den Thiosulfaten, deren Lösung bei dieser Reaction durch ausgeschiedenen Schwefel getrübt wird, unterscheiden (S. 258).

Ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd, Chlor, Brom, Jod oxydiren die Sulfite zu Sulfaten. Oxydirt man die Lösung eines Sulfits durch Jod und fügt Chlorbaryum hinzu, so entsteht in Säuren unlösliches Baryumsulfat. Hierdurch unterscheiden sich die Sulfite von den Thiosulfaten, welche bei dieser Reaction Tetrathionat geben; die Lösung giebt nach der Oxydation mit Jod keinen Niederschlag mit Chlorbaryum, weil Baryumtetrathionat löslich ist. Es wird natürlich vorausgesetzt, dass die Lösung des Sulfits nicht schon Sulfat vorgebildet enthält. Silbernitrat erzeugt in Sulfitlösungen in der Kälte einen weissen Niederschlag von Silbersulfit, welcher erst beim Kochen durch Reduction zu metallischem Silber geschwärzt wird:

$$Ag_2SO_3 + H_2O = 2\,Ag + H_2SO_4.$$

Thiosulfate geben ebenfalls mit Silberlösung einen weissen Niederschlag; derselbe schwärzt sich aber schon allmählich in der Kälte (s. S. 259).

---

[1]) Landolt-Börnstein's Tabellen, 2. Aufl., S. 258 (1894).

Sulfitlösungen werden durch Erwärmen mit Kali- oder Natronlauge und Aluminiumblech nicht verändert (Unterschied von Thiosulfaten, siehe diese, S. 259).

Giesst man die neutrale Lösung eines Sulfits zu einer mit wenigen Tropfen Nitroprussidnatrium versetzten Lösung von Zinksulfat, so entsteht bei grösseren Mengen von Sulfit sofort ein rother Niederschlag, bei geringeren, etwa bis zu 0,06 Proc., eine rothe Färbung; bei noch kleineren Mengen entsteht letztere erst auf Zusatz von etwas Ferrocyankaliumlösung. Thiosulfate geben diese Reaction nicht, und es ist diese von Bödeker angegebene Reaction die einzige, welche Sulfit neben Thiosulfat anzeigt [1]). Eine alkalische Lösung macht man vorher mit Essigsäure genau neutral; da aber ein Ueberschuss von Essigsäure die rothe Färbung sofort zum Verschwinden bringt, so nimmt man die etwa überschüssig zugesetzte Essigsäure durch Schütteln mit Natriumhydrocarbonat weg. Eine saure Lösung versetzt man mit Natriumhydrocarbonat, von welchem ein Ueberschuss ohne Nachtheil ist. Verhindert wird die Reaction durch überschüssiges Alkalihydroxyd, Alkalicarbonat und Ammoniumcarbonat.

Wären fällbare Basen vorhanden, so müssten diese in passender Weise entfernt werden, z. B. Baryt oder Bleioxyd durch Natriumsulfat.

Quantitative Bestimmung der schwefligen Säure.

Die schweflige Säure, sowohl im freien Zustande in Lösung als auch in den Lösungen ihrer Salze, wird entweder nach der Oxydation zu Schwefelsäure gewichtsanalytisch in Form von Baryumsulfat, oder direct durch Titration mit Jodlösung bestimmt. Schwefeldioxyd wird in derselben Weise bestimmt, indem man das Gas entweder in oxydirende Lösungen oder in gemessene Jodlösung einleitet.

Man giesst unter Umrühren die verdünnte Lösung der Säure oder des Sulfits in eine genügende Menge von ammoniakalischem Wasserstoffsuperoxyd. Man kann auch Bromwasser benutzen, welches eine geringe Menge von ungelöstem Brom enthält. Da das Bromwasser bei gewöhnlicher Temperatur nur 2 bis 3 Proc. Brom enthält, so verwendet man zweckmässiger eine Lösung von Brom in concentrirter Chlorwasserstoffsäure, welche bis zu 13 Proc. Brom aufnimmt. Nach erfolgter Oxydation verjagt man das überschüssige Brom (vergl. Bd. I, S. 520) und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum aus.

Um Schwefeldioxyd auf diese Weise zu bestimmen, leitet man ein gemessenes Volumen des Gases durch die erwähnten Oxydationsmittel. Als Absorptionsapparat benutzt man entweder das Perlenrohr von Landolt (Bd. I, S. 152, Fig. 10), die Winkler'sche Schlange (Fig. 58 a. f. S.) oder den Zehnkugelapparat von Lunge (Bd. I, S. 804, Fig. 72),

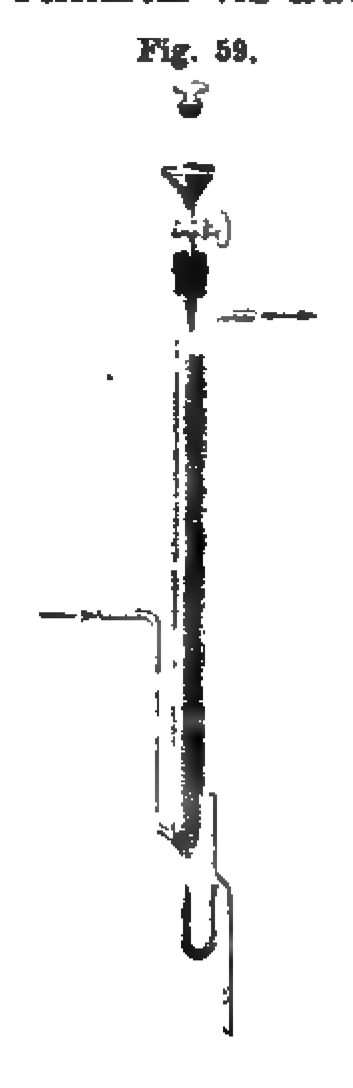
---

[1]) Vergl. B. Reinitzer, Chem. Ind. 1881, S. 164.

welcher in seiner neueren Form am oberen Ende mit einer grösseren Kugel versehen ist, während die untere Kugel durch Glasschliff mit der Gaszuleitung verbunden werden kann. Dem Perlenrohr von Landolt hat De Koninck die in Fig. 59 abgebildete Form gegeben, in welcher das Abflussrohr mit Glashahn durch ein als hydraulischer Verschluss und gleichzeitig als Ueberlauf dienendes Rohr ersetzt ist.

Fig. 58.

Fig. 59.



Maassanalytische Bestimmung der schwefligen Säure.

Die am meisten angewandte Methode ist eine jodometrische und beruht auf folgender Reaction:

$$\underset{63,59}{SO_2} + \underset{2\;125,9}{2\,J} + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4.$$

Die vollständige Oxydation zu Schwefelsäure findet jedoch nur dann statt, wenn die schweflige Säure mit einem Ueberschuss von Jod zusammentrifft, wenn man also die schweflige Säure allmählich zu der Jodlösung laufen lässt. Verfährt man umgekehrt und setzt die Jodlösung allmählich zur schwefligen Säure, so wird ein Theil des Schwefeldioxyds durch die gebildete Jodwasserstoffsäure zu Schwefel reducirt, wie es durch nachstehende Gleichung ausgedrückt ist:

$$SO_2 + 4\,HJ = S + 4\,J + 2\,H_2O.$$

Diese Reduction findet bei jeder Concentration der schwefligen Säure statt, bei verdünnten Lösungen in geringerem Maasse als bei concentrirten; bei Lösungen unter 0,04 Proc. macht sie sich für die Praxis des Versuches nicht mehr bemerkbar.

Wollte man unter den letztgenannten Versuchsbedingungen arbeiten, so müsste man die Lösung der schwefligen Säure auf einen Gehalt von 0,04 Proc. verdünnen, wie Bunsen[1]) es bei Aufstellung der Methode angegeben hatte. Nach den Untersuchungen Volhard's[2]), welcher die Ursache der oben genannten Störungen beim Arbeiten in concentrirter Lösung in einer Reduction der schwefligen Säure durch Jodwasserstoff erkannt hat, kann man jedoch stärker concentrirte Lösungen ebenso genau titriren, wenn man, wie angegeben, die schweflige Säure zu der Jodlösung fliessen lässt, und mit dieser Modification ist die Bunsen'sche Methode das genaueste der bekannten jodometrischen Verfahren.

Die Concentration der schwefligen Säure kann indess nicht über einen gewissen Grad (etwa 0,75 Proc.) hinausgehen, weil die stärkeren Lösungen sich durch Abdunsten und Oxydation zu schnell verändern. Natriumsulfitlösungen dagegen, in denen man durch genügenden Zusatz von Chlorwasserstoffsäure die schweflige Säure in Freiheit setzt, können bei einem Gehalt von fast 2 Proc. SO_2 noch mit aller Schärfe titrirt werden, wenn man sie in die Jodlösung fliessen lässt.

Die oben erwähnte Reduction der schwefligen Säure durch Jodwasserstoff kann auch in der Weise vermieden werden, dass man die Lösung der schwefligen Säure in überschüssige Lösung von Kaliumhydrocarbonat giesst, Stärkelösung hinzufügt und dann die titrirte Jodlösung bis zum Auftreten der blauen Färbung der Jodstärke zufliessen lässt. Unter diesen Umständen wird die Jodwasserstoffsäure in dem Maasse, als sie sich bildet, vom Alkali neutralisirt.

Man benutzt eine $\frac{n}{10}$ - Jodlösung (12,59 g J im Liter), von welcher 1 ccm nach Gleichung S. 238 0,003179 g SO_2 entspricht (H = 1).

Was nun das Hervorrufen der Endreaction betrifft, wenn man nach Volhard die schweflige Säure zur Jodlösung fliessen lässt, so kann man dabei in verschiedener Weise verfahren. Volhard empfiehlt, zu einer mit der Pipette abgemessenen Menge der Jodlösung so viel schweflige Säure zuzusetzen, dass eben Entfärbung eintritt, dann mit Stärkelösung zu versetzen und mit derselben Jodlösung aus einer kleinen Bürette bis auf Blau zurückzutitriren. Andere lassen zur Jodlösung nur so viel schweflige Säure fliessen, dass noch ein Ueberschuss von Jod vorhanden ist, und titriren diesen Ueberschuss mit einer auf die Jodlösung eingestellten Lösung von Natriumthiosulfat bis auf Farblos; wieder Andere titriren mit der schwefligen Säure direct bis auf Farblos. Die erstere Arbeitsweise ist bequemer, weil man keiner weiteren eingestellten Lösung dazu bedarf. Sie ist aber auch richtiger, weil man bei eintretender Bläuung an der Intensität der Färbung sofort erkennt, ob der Endpunkt der Operation überschritten ist, während

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 86, 265 (1853). — [2]) Ibid. 242, 93 (1887).

dies bei einmal eingetretener Entfärbung nicht in die Augen fällt. Indessen ist die Titration bis zur Entfärbung vielfach gebräuchlich, und G. Topf [1]) empfiehlt dieselbe.

Die Bestimmung der schwefligen Säure in Sulfiten kann ebenfalls auf gewichtsanalytischem oder auf maassanalytischem Wege geschehen.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung giesst man die Lösung des Sulfits in überschüssiges ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd oder in Bromwasser und verfährt, wie S. 237 angegeben wurde.

Sulfite in festem Zustande können auch auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Soda und Salpeter im Platintiegel (S. 226) oder durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Silber- oder Nickeltiegel oxydirt werden.

Die Titration von gelösten Sulfiten kann direct auf Zusatz von Kaliumhydrocarbonat mit Jodlösung geschehen. Unlösliche Sulfite müssen vorher durch Kochen mit Sodalösung in lösliches Natriumsulfit verwandelt werden, welches nach Abfiltriren des unlöslichen Carbonats wie vorhin titrirt werden kann.

Häufig muss schweflige Säure, sei es, dass sie im freien Zustande oder als Sulfit in Lösung ist, vorher abdestillirt werden, um die maassanalytische Methode anwenden zu können. Dieser Fall tritt bei der Untersuchung von Abwässern, welche organische Substanzen enthalten, ein, z. B. bei den Abwässern der Cellulosefabriken. Zucker und Fettsäuren sind ohne schädlichen Einfluss, dagegen macht die Gegenwart von Phenolen, Gallus- und Gerbsäure die Titration unsicher. Man bringt die zu untersuchende Flüssigkeit in einen Destillationsapparat, verbindet denselben mit einer Vorlage, welche eine gemessene Menge von titrirter Jodlösung und einen Zusatz von Kaliumhydrocarbonat enthält, vertreibt die Luft aus dem Apparate durch einen Strom von Kohlendioxyd und destillirt das durch einen geringen Ueberschuss von Chlorwasserstoff in Freiheit gesetzte Schwefeldioxyd in die Vorlage über. Den Kohlendioxydstrom lässt man mit mässiger Geschwindigkeit bis zum Ende der Operation durch den Apparat streichen. Man sorgt durch Kühlhalten der Vorlage und durch ein mit dieser verbundenes zweites, mit Jodkalium beschicktes Gefäss dafür, dass kein Verlust an Jod eintritt. Der Inhalt der Vorlagen, welcher nach beendigter Destillation noch überschüssiges Jod enthalten muss, wird mit Thiosulfat titrirt.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 137 (1887).

Specielle Methoden.

Die Bestimmung des Schwefeldioxyds in Gasgemischen, z. B. in den Röstgasen bei der Schwefelsäurefabrikation, geschieht ebenfalls durch Titration mit Hülfe des in Fig. 60 abgebildeten Apparates von F. Reich.

B ist ein aus Blech hergestellter Aspirator, dessen Wasser durch Oeffnen des Hahnes *D* in den untergestellten Messcylinder abgelassen werden kann. Der Aspirator steht durch einen längeren Kautschukschlauch mit dem mit Jodlösung beschickten Absorptionsgefässe *A*, und letzteres durch das unten gekrümmte Einleitungsrohr und den Hahn *C* mit dem Raume in Verbindung, aus welchem die Gase abgezogen werden sollen.

Fig. 60.

Nachdem man den Aspirator *B* mit Wasser gefüllt und das Absorptionsgefäss *A* zur Hälfte mit Wasser und darauf mit 10 oder 20 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung beschickt hat, schliesst man den Hahn *C* und öffnet *D*, um zu prüfen, ob der Apparat dicht ist. Letzteres ist der Fall, wenn das anfangs aus dem Fallrohre ausfliessende Wasser nach kurzer Zeit aufhört zu tropfen. Durch Schliessen von *D* und Oeffnen von *C* tritt die Luft im Apparate wieder unter Atmosphärendruck.

Bevor man nun den Kautschukschlauch, welcher das Gasgemisch in das Hahnrohr *C* leiten soll (siehe eine Abänderung dieses Rohres S. 243), mit letzterem verbindet, entfernt man mittelst einer Kautschukventilpumpe sämmtliche Luft aus demselben und stellt, sobald man annehmen kann, dass der Schlauch mit dem Gasgemisch gefüllt ist, die Verbindung mit dem Einleitungsrohre her. Die Messung mit dem so vorgerichteten Apparate geschieht in der Weise, dass man durch den Hahn *D* so lange Wasser in den Messcylinder *E* laufen lässt, bis die Jodlösung in *A* eben entfärbt ist.

Der Verbindungsschlauch zwischen *A* und *B* gestattet, das Absorptionsgefäss häufig zu schütteln.

Nach erfolgter Entfärbung der Jodlösung berechnet man aus dem Titer und dem Volumen derselben das Volumen Schwefeldioxyd, welches absorbirt wurde, *v*, während das in den Messcylinder gelaufene Wasser

das Volumen der nicht absorbirten Gase angiebt, V. Die Summe der beiden Volumen ist das Volumen des untersuchten Gases, so dass man alle Zahlen besitzt, um den Procentgehalt des letzteren an Schwefeldioxyd zu berechnen. Die Berechnung kann, je nach der bezweckten Genauigkeit, mit oder ohne Correction geschehen.

Zunächst empfiehlt es sich, bevor man den Hahn D zum Durchsaugen des Gases durch die Jodlösung öffnet, ihn vorsichtig nur so weit zu öffnen, dass die Jodlösung bis an die untere Mündung des Hahnrohres C herabgedrückt wird, und das dabei ausgelaufene Wasser zu verwerfen, weil demselben noch kein Volumen durchgesaugten Gases entspricht. Diese experimentelle Correction macht man vor der Anstellung eines jeden Versuches.

1. Rechnung ohne Correction. Bei Anwendung von $\frac{n}{10}$-Jodlösung entspricht 1 ccm der Lösung 1,111 ccm SO_2 (bei 0°, 760 mm Druck und im trockenen Zustande) nach der Proportion:

$$\underset{\text{g } SO_2}{0{,}002862} : \underset{\text{ccm}}{1} = \underset{\text{s. S. 239}}{0{,}0031795} : x, \quad \text{woraus } x = 1{,}111 \text{ ccm}.$$

Enthielt das Absorptionsgefäss also 10 oder 20, oder allgemein a ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung, so ist das Volumen des absorbirten Schwefeldioxyds $v = a \,.\, 1{,}111$ ccm (trocken, bei 0° und 760 mm).

Das Volumen des nicht absorbirten Gases V (Volumen des ausgelaufenen Wassers) ist aber im feuchten Zustande und bei der herrschenden Temperatur und dem herrschenden Barometerstande gemessen.

Ohne Correction berechnet sich demnach der Procentgehalt an Schwefeldioxyd in Volumen aus der Proportion:

$$V + a \,.\, 1{,}111 : a \,.\, 1{,}111 = 100 : x,$$

woraus

$$x = \frac{100 \,.\, a \,.\, 1{,}111}{V + a \,.\, 1{,}111} \text{ Proc. } SO_2.$$

2. Berechnung mit Correction. Man reducirt das Volumen V unter Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes auf 0°, 760 mm und trockenen Zustand nach der Gasreductionsformel S. 137, und setzt den so erhaltenen Werth in die vorstehende Formel ein.

3. Berechnung mittelst einer Tabelle. Lunge hat in seinem Handbuch der Sodaindustrie folgende Tabelle aufgestellt, mit Hülfe deren man aus den gemessenen Cubikcentimetern Wasser sofort den Gehalt des Gases an Schwefeldioxyd, in Volumprocenten ausgedrückt, findet, unter der Voraussetzung, dass immer 10 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung in das Absorptionsgefäss gebracht werden.

Ausgeflossenes Wasser	Gehalt des Gases Vol.-Proc. SO_2	Ausgeflossenes Wasser	Gehalt des Gases Vol.-Proc. SO_2	Ausgeflossenes Wasser	Gehalt des Gases Vol.-Proc. SO_2
82	12	106	9,6	148	7
86	11,5	113	9	160	6,5
90	11	120	8,5	175	6
95	10,5	128	8	192	5,5
100	10	138	7,5	212	5

Cl. Winkler[1]) benutzt anstatt der in der Maassanalyse gebräuchlichen $\frac{n}{10}$-Jodlösung eine solche, von welcher 1 ccm genau 1 ccm Schwefeldioxyd (trocken, bei 0° und 760 mm) entspricht. Eine solche von Winkler in der Gasanalyse als **normale** bezeichnete Jodlösung enthält 11,332 g Jod (H = 1), in Jodkalium gelöst, im Liter, wie sich aus der Proportion ergiebt:

$$\underset{\text{g SO}_2}{0{,}0031795} : \underset{\text{g J}}{0{,}01259} = \underset{\text{Gewicht eines ccm SO}_2}{0{,}002862} : x,$$

vergl. S. 238

woraus

$$x = 0{,}011332\,\text{g J in 1 ccm Lösung.}$$

Bezüglich der Anwendbarkeit der Methode ist zu bemerken, dass ein grösserer Gehalt der zu untersuchenden Gase an Stickoxyd, salpetriger Säure, Untersalpetersäure und Salpetersäure die jodometrische Methode ungenau machen; bei Gegenwart dieser Gase muss das Schwefeldioxyd gewichtsanalytisch bestimmt werden.

Bestimmung von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure in Röst- und Rauchgasen.

Zur Untersuchung von Röstgasen kann nach G. Lunge[2]) der Apparat Fig. 60, S. 241 benutzt werden, mit der Abänderung, dass man ein Gaseintrittsrohr anwendet, welches unten geschlossen und mit einer grossen Anzahl nadelfeiner, seitlicher Oeffnungen versehen ist, wodurch die Absorption des Schwefeldioxyds viel vollständiger erreicht wird. Die Absorptionsflasche von etwa 400 ccm Inhalt wird mit 230 ccm Wasser, 10 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge und drei Tropfen Phenolphtaleïnlösung beschickt. Das Durchsaugen wird am besten in der Weise vorgenommen, dass man ein gewisses Volumen Gas, welches

[1]) Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 2. Aufl., S. 49 u. 113 (1892). — [2]) Zeitschrift f. angew. Chem. 1890, S. 563.

jedenfalls geringer ist als der freie Raum der Flasche, eintreten lässt, etwa eine halbe Minute schüttelt, darauf wieder Gas einsaugt u. s. f., bis die letzte Spur einer Rosafärbung verschwunden ist.

Die Untersuchung der Röstgase aus Schwefelkiesen nach diesem Verfahren ist insofern genauer, als die Gase einen manchmal bis zu 10 Proc. ihres Schwefelgehaltes steigenden Gehalt an Schwefelsäure zeigen, welcher durch die Jodtitration nicht gefunden wird. Da es nun bei der Berechnung nur auf den Gehalt der Gase an beiden Säuren, ausgedrückt in Schwefeldioxyd, ankommt, so rechnet man so, als ob die Natronlauge nur von Schwefeldioxyd neutralisirt worden wäre, was ja zulässig ist, weil die durch Phenolphtaleïn angezeigte Neutralisation den normalen Salzen Na_2SO_3 und Na_2SO_4 entspricht (vergl. S. 251).

Nach der Gleichung S. 251 entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-$NaOH$ 0,0031795 g SO_2, also die vorgelegten 10 ccm Lauge zeigen 0,031795 g SO_2 an, welche in Volumen umzurechnen sind:

$$\begin{array}{l} g\,SO_2 \quad\; ccm \\ 2{,}862 : 1000 = 0{,}031795 : x; \quad x = 11{,}11, \end{array}$$

d. h. wenn 10 ccm $\frac{n}{10}$-$NaOH$ neutralisirt wurden, so sind 11,11 ccm SO_2 absorbirt worden. Das Gasvolumen, in welchem diese Menge enthalten war, setzt sich zusammen aus diesen 11,11 ccm SO_2 plus dem nicht absorbirten Gase, dessen Volumen durch das ausgeflossene Wasser gemessen wird. Bezeichnet man letzteres Volumen nach der Reduction auf 0° und 760 mm Druck mit v, so ergiebt sich aus der Proportion:

$$v + 11{,}11 : 11{,}11 = 100 : x, \quad \text{woraus} \quad x = \frac{1111}{v + 11{,}11}.$$

Diese Zahl bedeutet somit den Procentgehalt der Röstgase an $SO_2 + SO_3$, ausgedrückt in Volumen SO_2.

Es wird bei dieser Rechnung kein Fehler begangen, obgleich es den Anschein hat, da man das Volumen der Schwefelsäure gleich dem des Schwefeldioxyds annimmt. Denn gesetzt, es wäre nur SO_3 vorhanden, so gestalten sich die obigen Rechnungen folgendermaassen:

Da 1 ccm $\frac{n}{10}$-$NaOH$ 0,0039735 g SO_3 entspricht, so sind nach der Neutralisation von 10 ccm Lauge 0,039735 g SO_3 absorbirt worden, deren Volumen sich berechnet nach der Proportion:

$$\begin{array}{l} g\,SO_3 \quad\; ccm \\ 3{,}576 : 1000 = 0{,}39735 : x, \quad \text{woraus} \quad x = 11{,}11. \end{array}$$

Da ähnliche Rechnungen auch bei anderen gasometrischen Bestimmungen vorkommen, so mag auf die Regel aufmerksam gemacht werden, dass zur Neutralisation eines bestimmten Volumens Alkalilauge gleiche Volumina aller einbasischen Gase (HCl, HBr, HJ, HF, HCy) erforderlich sind. Von zweibasischen Gasen (SO_2, CO_2 etc.) sind eben-

falls gleiche Volumina erforderlich, und zwar ist das Volumen der zweibasischen Gase gleich der Hälfte desjenigen der einbasischen.

Lässt man z. B. 1 ccm Normalnatronlauge durch das einbasische Chlorwasserstoffgas oder durch das zweibasische Schwefeldioxyd neutralisiren, so ergiebt sich aus den Gleichungen:

$$\underset{39,76}{NaOH} + \underset{36,18}{HCl} = NaCl + H_2O$$

$$\underset{2.39,76}{2\,NaOH} + \underset{63,59}{SO_2} = Na_2SO_3 + H_2O,$$

dass 1 ccm n-NaOH (= 0,03976 g NaOH) 0,03618 g HCl oder $\frac{0,06359}{2}$ g SO_2 absorbirt.

Bezeichnet man allgemein das Moleculargewicht der ein- und zweibasischen Gase mit M' und M'', so absorbirt 1 ccm n-NaOH bei der Neutralisation $\frac{M'}{1000}$ g bezw. $\frac{M''}{2.1000}$ g der Gase.

Zur Umwandlung dieser Gewichtsmengen in Volumen muss man das Gewicht eines Liters der betreffenden Gase kennen. Nun erhält man aber das Gewicht eines Liters eines Gases durch Multiplication des halben Moleculargewichtes $\left(\frac{M'}{2} \text{ bezw. } \frac{M''}{2}\right)$ mit dem Gewichte eines Liters Wasserstoff, welches 0,08988 g (vergl. S. 69 Fussnote) ist. Man hat somit die Proportion:

$$\frac{M'.0,08988}{2} : 1000 = \frac{M'}{1000} : x, \quad \text{woraus } x = \frac{2}{0,08988} = 22,2,$$

und ferner

$$\frac{M''.0,08988}{2} : 1000 = \frac{M''}{2.1000} : x, \quad \text{woraus } x = \frac{1}{0,08988} = 11,1.$$

Man hat also für die Gasanalyse auf acidimetrischem Wege die einfache Beziehung, dass 1 ccm Normallauge bezw. 10 ccm Zehntelnormallauge zur Neutralisation 22,2 ccm aller einbasischen und 11,1 ccm aller zweibasischen Gase erfordern.

Anderseits, neutralisirt man eine Normalsäure durch Ammoniakgas, so werden von 1 ccm jeder Normalsäure 22,2 ccm des Gases aufgenommen, wie folgende Rechnungen zeigen:

$$\underset{36,18}{HCl} + \underset{16,93}{H_3N} = H_4NCl,$$

1 ccm n-HCl (= 0,03618 g HCl) absorbirt 0,01693 oder $\frac{M}{1000}$ g NH_3,

$$1 \text{ Liter } H_3N\text{-gas wiegt } \frac{M.0,08988}{2} \text{ g},$$

somit

$$\frac{M.0,08988}{2} : 1000 = \frac{M}{1000} : x, \quad \text{woraus } x = \frac{2}{0,08988} = 22,2 \text{ ccm}.$$

Für Normalschwefelsäure:

$$\underset{97,35}{H_2SO_4} + \underset{2.16,93}{2\,H_3N} = (NH_4)_2SO_4.$$

$$1 \text{ ccm } n\text{-}H_2SO_4 \left(= \frac{0,09735}{2} \text{ g } H_2SO_4\right)$$

absorbirt

$$0,01693 \text{ oder } \frac{M}{1000} \text{ g } NH_3,$$

$$\frac{M \,.\, 0,08988}{2} : 1000 = \frac{M}{1000} : x,$$

woraus

$$x = \frac{2}{0,08988} = 22,2 \text{ ccm}.$$

Die genannten einfachen Verhältnisse finden sich auch bei anderen gasvolumetrischen Bestimmungen wieder. Saugt man z. B. Salzsäuregas durch eine Lösung, welche 1 ccm Normalsilberlösung oder 10 ccm $\frac{n}{10}$-Silberlösung (16,896 g $AgNO_3$ im Liter) enthält, so sind beim vollständigen Ausfällen des Silbers genau 22,2 ccm HCl-gas absorbirt worden:

$$\underset{168,96}{AgNO_3} + \underset{36,18}{HCl} = AgCl + HNO_3,$$

$$1 \text{ ccm } n\text{-}AgNO_3 \; (0,16896 \text{ g } AgNO_3)$$

entspricht

$$0,03618 \text{ g } HCl \text{ oder } \frac{M}{1000} \text{ g},$$

$$\frac{M \,.\, 0,08988}{2} : 1000 = \frac{M}{1000} : x,$$

woraus

$$x = \frac{2}{0,08988} = 22,2 \text{ ccm HCl}.$$ Vergl. ferner S. 242, 244.

Lunge empfiehlt einen in englischen Fabriken gebräuchlichen Absorptionsapparat (Fig. 61), welcher sich für vorstehende Bestimmung und überhaupt zur Absorption von schwer absorbirbaren Gasen eignet und der selbst für den schwierigsten Fall, nämlich zur Behandlung von Säurenebeln, gute Dienste leistet. Da jedoch Kautschuk dabei zur Verwendung kommt, so ist der Apparat in der zu beschreibenden Zusammenstellung für Jodlösung nicht brauchbar.

Das Eintrittsrohr *a* ist 8 mm weit, unten geschlossen und mit einigen kleinen seitlichen Löchern versehen. Dasselbe trägt mittelst eines Kautschukstopfens ein unten offenes, an zwei Stellen kugelförmig ausgebauchtes Rohr *b*, dessen obere Ausbauchung mit ringförmigen Abschnitten von Kautschukschlauch angefüllt und mit einigen kleinen Löchern versehen ist. Das aus dem Rohre *a* austretende Gas erhält

beim Aufsteigen durch die Kautschukringe letztere in fortwährender Bewegung, wodurch das Gas in innigste Berührung mit der Absorptionsflüssigkeit gebracht wird. Nachdem das Gas durch die Oeffnungen des Rohres *b* letzteres verlassen hat, durchstreicht es noch die äussere Flüssigkeit und verlässt die Absorptionsflasche durch das Rohr *c*, welches von seinem unteren, verengten Ende bis in die Erweiterung ebenfalls mit Kautschukringen angefüllt ist, während die Erweiterung selbst Glaswolle enthält. Handelt es sich um die Absorption von Säuredämpfen, so wird der Inhalt dieses Rohres mit Wasser benetzt, welches Methylorange enthält, so dass man sich von der vollständigen Absorption des Gases in der Flasche überzeugen kann.

Fig. 61.

Die gute Wirkung des Apparates hängt von den richtigen Dimensionen ab; die untere Oeffnung des Gefässes *b* hat 6 mm, die untere Ausbauchung 15 mm, die obere Ausbauchung 18 mm und die obere Oeffnung 13 mm Durchmesser. Die Figur ist in halber Naturgrösse gezeichnet.

Bei der Untersuchung von Rauchgasen auf Schwefeldioxyd und Schwefelsäure kommen andere Punkte in betracht. Will man in diesen Gasen die beiden Schwefelverbindungen getrennt bestimmen, so kann dies, wie H. Ost [1]) bemerkt, nicht etwa auf die Weise geschehen, dass man die Gase in Natronlauge auffängt, in der einen Hälfte der letzteren die Schwefelsäure direct nach dem Ansäuern ausfällt und in der anderen Hälfte, nach der Oxydation mit Bromwasser, die Summe der ursprünglichen und der durch Oxydation entstandenen Schwefelsäure bestimmt, wonach sich das Schwefeldioxyd durch Differenz berechnen liesse. Ost hat durch directe Versuche nachgewiesen, dass man hierbei zu wenig Schwefeldioxyd findet, weil letzteres grösstentheils durch den Sauerstoff der Rauchgase bei Gegenwart des Alkalis zu Schwefelsäure oxydirt wird. Genaue Resultate erhält man, wenn man wenigstens 20 bis 30 Liter der Rauchgase durch ein Lunge'sches Zehnkugelrohr (Bd. I, S. 804) saugt, welches mit 10 bis 20 ccm

[1]) Chem. Ind. 1899, S. 139.

$\frac{n}{10}$-Jodlösung nebst der nöthigen Menge Wasser gefüllt ist. Zur Verhinderung eines Jodverlustes durch Verdunstung schliesst man an das Kugelrohr noch eine Waschflasche an, welche ein gemessenes Volumen $\frac{n}{10}$-Thiosulfat enthält. Die Geschwindigkeit des Gasstromes regulirt man derart, dass das genannte Volumen in drei bis vier Stunden durch die Jodlösung gesaugt wird. Danach halbirt man die Jodlösung, fügt zu der einen Hälfte derselben die Hälfte der Thiosulfatlösung und titrirt mit Thiosulfat bis zu Ende, wodurch man den Gehalt an Schwefeldioxyd erfährt.

Aus der anderen Hälfte der Jodlösung, welche die im Gase vorhandene Schwefelsäure sowie das zu Schwefelsäure oxydirte Schwefeldioxyd enthält, verjagt man das Jod durch Erhitzen und fällt die Gesammtschwefelsäure mit Chlorbaryum. Die ursprünglich vorhandene Schwefelsäure ergiebt sich aus der Differenz. Wenn alle Säure von der Jodlösung absorbirt wurde, reagirt die vorgelegte Thiosulfatlösung neutral und bleibt klar.

Bestimmung von Schwefeldioxyd neben Schwefelwasserstoff.

Diese beiden Gase, welche in concentrirtem Zustande und im richtigen Verhältniss gemischt sich unter Abscheidung von Schwefel gegenseitig zersetzen ($2\,H_2S + SO_2 = 2\,H_2O + 3\,S$), können, wenn sie mit viel indifferentem Gase gemischt sind, selbst bei Gegenwart von Wasserdampf neben einander bestehen. Dieser Fall tritt bei der Schwefelregeneration in den Leblanc'schen Sodafabriken, welche nach dem Chance-Claus'schen Verfahren arbeiten, ein, wo die beiden Gase mit grossen Mengen von Stickstoff zusammen entweichen. G. Lunge[1]) führt die Bestimmung in folgender Weise aus. Man leitet einige Liter des Gasgemisches durch Aspiriren mittelst einer Saugflasche durch einen Zehnkugelapparat (Bd. I, S. 804), welcher mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung beschickt ist. Hierbei finden folgende Zersetzungen statt:

$$\overset{x}{H_2S} + 2\,J = 2\,HJ + S \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

$$\overset{y}{SO_2} + 2\,J + 2\,H_2O = 2\,HJ + H_2SO_4 \quad \ldots \quad (2)$$

Es wird also nicht allein Jod verbraucht, sondern die Jodlösung wird auch sauer und zwar infolge der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs, nur durch $2\,HJ$, infolge der Einwirkung des Schwefeldioxyds, durch $2\,HJ + H_2SO_4$.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 573 und Chem.-techn. Unt.-Meth. I, S. 386 (1899).

Titrirt man nun nach beendigter Operation den Jodverbrauch und in derselben Lösung die entstandene gesammte Acidität, so lassen sich zwei Gleichungen aufstellen, aus welchen man die Menge des als H_2S und als SO_2 vorhandenen Schwefels berechnen kann.

Bezeichnet x die als H_2S und y die als SO_2 vorhandene Schwefelmenge, ferner a die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{n}{10}$-Jodlösung und b die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{n}{10}$-Natronlauge, so folgt aus Gleichung (1):

$$0{,}0032\,\text{g S (als } H_2S) \text{ erfordern } 2\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung, also}$$

$$x\,\text{g S erfordern } \frac{2x}{0{,}0032}\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung.}$$

Aus Gleichung (2) folgt:

$$0{,}0032\,\text{g S (als } SO_2) \text{ erfordern } 2\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung, also}$$

$$y\,\text{g S erfordern } \frac{2y}{0{,}0032}\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-Jodlösung.}$$

Da a den Gesammt-Jodverbrauch bezeichnet, so lautet die erste Gleichung:

$$\frac{2x}{0{,}0032} + \frac{2y}{0{,}0032} = a \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(I)}$$

Beim Titriren mit Natronlauge folgt aus Gleichung (1):

$$2\,HJ \text{ erfordern } 2\,NaOH,$$

aus Gleichung (2):

$$2\,HJ + H_2SO_4 \text{ erfordern } 4\,NaOH.$$

Benutzt man dabei $\frac{n}{10}$-Natronlauge, so folgt aus Gleichung (1):

$$0{,}0032\,\text{g S (als } H_2S) \text{ entsprechen } 2\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-}NaOH\text{, also}$$

$$x\,\text{g S entsprechen } \frac{2x}{0{,}0032}\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-}NaOH.$$

Aus Gleichung (2) folgt:

$$0{,}0032\,\text{g S (als } SO_2) \text{ erfordern } 4\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-}NaOH\text{, also}$$

$$y\,\text{g S erfordern } \frac{4y}{0{,}0032}\,\text{ccm } \frac{n}{10}\text{-}NaOH,$$

und da b den Gesammt-Laugeverbrauch bezeichnet, so lautet die zweite Gleichung:

$$\frac{2x}{0{,}0032} + \frac{4y}{0{,}0032} = b \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad \text{(II)}$$

Aus den beiden Gleichungen (I) und (II) ergiebt sich die als SO_2 vorhandene Schwefelmenge: $y = (b - a)$ 0,00159 g S (H = 1; bei der Entwicklung wurde S abgerundet = 32 gesetzt; bei der Ausrechnung ist demnach 0,003183 anstatt 0,0032 zu setzen). Die in Form von H_2S vorhandene Schwefelmenge x ergiebt sich alsdann aus Gleichung (I).

Zur Ausführung der Bestimmung benutzt man, wie oben erwähnt, eine Zehnkugelröhre, in welche man 50 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung füllt. Da durch den Gasstrom etwas Jod verflüchtigt wird, so schaltet man hinter den ersten Apparat eine zweite Zehnkugelröhre, welche 50 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung enthält. Sobald das gewünschte Gasvolumen durchgesaugt ist, entleert man beide Röhren in ein Becherglas und titrirt den Ueberschuss von Thiosulfat mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung auf Zusatz von Stärke. Die hierzu verbrauchte Menge Jodlösung ist offenbar gleich derjenigen, welche durch $H_2S + SO_2$ verbraucht wurde, also $= a$.

Darauf zerstört man die blaue Farbe durch einen Tropfen Thiosulfat, fügt Methylorange hinzu und titrirt mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge bis zum Verschwinden der Rothfärbung, die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge ist $= b$.

Um Schwefeldioxyd neben Kohlendioxyd in Gasgemischen nachzuweisen bezw. zu bestimmen, leitet man das Gas in eine Lösung von Natriumsuperoxyd, wodurch Schwefeldioxyd in Form von Natriumsulfat, Kohlendioxyd in Form von Natriumcarbonat gebunden wird. In einem Theile der Lösung wird erstere nach dem Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen auf Zusatz von etwas Alkohol (S. 224) durch Chlorbaryum nachgewiesen bezw. bestimmt, in einem anderen Theile der Lösung erkennt man das Kohlendioxyd durch Versetzen mit Kalkwasser; die Bestimmung desselben geschieht nach einer der unter „Kohlensäure“ angegebenen Methoden.

Nachweis und Bestimmung von Sulfit neben Sulfid in Lösung.

Dass Lösungen von Polysulfiden durch Behandlung mit Sulfit in Monosulfide umgewandelt werden, wurde schon Bd. I, S. 146 und 402 erwähnt; das Sulfit geht dabei in Thiosulfat über, z. B. nach dem Schema:

$$Na_2S_2 + Na_2SO_3 = Na_2S + Na_2S_2O_3.$$

In Lösung können daher nur Sulfite und Monosulfide neben einander bestehen. Die Gegenwart des Sulfids wird in einem kleinen Theile der Lösung mit Nitroprussidnatrium erkannt (S. 219). Den Rest der Lösung versetzt man mit einer neutralen Lösung von Zinksulfat,

wodurch der Schwefel des Monosulfids in Form von Zinksulfid abgeschieden wird. Im Filtrat vom letzteren erkennt man das Sulfit entweder beim Ansäuern durch den Geruch nach Schwefeldioxyd oder durch eine andere der S. 235 ff. beschriebenen Reactionen.

Zur Bestimmung der beiden Schwefelverbindungen oxydirt man einen Theil der Lösung und bestimmt den Gesammtschwefel in Form von Baryumsulfat. In einem anderen Theile fällt man, wie vorhin, den Sulfidschwefel durch neutrale Zinksulfatlösung aus und titrirt im Filtrat die schweflige Säure mit Jodlösung, wonach sich der Sulfidschwefel durch Differenzrechnung ergiebt.

Man kann den Sulfidschwefel auch direct bestimmen, indem man die zu untersuchende Lösung mit frisch gefälltem oder unter Wasser aufbewahrtem Cadmiumcarbonat stark schüttelt und im abfiltrirten Cadmiumsulfid den Schwefelgehalt ermittelt. Im Filtrat vom Cadmiumsulfid und dem überschüssigen Cadmiumcarbonat kann das Sulfit durch Titriren mit Jodlösung bestimmt werden. Da die Lösung aber, infolge der Umsetzung zwischen Alkalisulfid und Cadmiumcarbonat, durch Bildung von Alkalicarbonat stark alkalisch geworden sein kann, so neutralisirt man sie am besten durch Zusatz von überschüssigem Chlorcalcium und titrirt, ohne zu filtriren, weil Calciumsulfit schwer löslich ist (vergl. S. 267).

Wenn man beim qualitativen Nachweis von Sulfit neben Sulfid ebenfalls Cadmiumcarbonat statt Zinksulfat benutzt, und man will das Sulfit durch die Nitroprussidnatrium-Reaction nachweisen (S. 237), so muss das entstandene Carbonat durch Sättigen mit Kohlendioxyd in Hydrocarbonat umgewandelt werden, weil Alkalicarbonat die Reaction stört (vergl. S. 237).

Ueber die acidimetrische Bestimmung der schwefligen Säure und die alkalimetrische Bestimmung der Sulfite.

Versetzt man eine Lösung von freier schwefliger Säure, deren Gehalt durch Titriren mit Jodlösung festgestellt wurde, mit einer titrirten Alkalilösung in Gegenwart eines Indicators, so findet man, dass zum Hervorrufen der Endreaction verschieden grosse Mengen Alkali erforderlich sind, je nachdem man den Indicator gewählt hat. Von letzterem kommen hauptsächlich in betracht Phenolphtaleïn und Methylorange.

Beim Titriren der schwefligen Säure mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge unter Zusatz von Phenolphtaleïn tritt die Endreaction, d. h. der Uebergang von Farblos in Roth ein, sobald folgende Umsetzung stattgefunden hat:

$$\underset{63,59}{SO_2} + \underset{2.39,76}{2\,NaOH} = Na_2SO_3 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad (1)$$

1 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge, welcher 0,003976 g NaOH enthält, zeigt also $\frac{0,006359}{2}$ g SO_2 an.

Führt man die Titration unter Zusatz von Methylorange aus, so tritt die Endreaction, d. h. der Uebergang von Roth in schwach Gelb ein, nachdem folgende Umsetzung stattgefunden hat:

$$\underset{63,59}{SO_2} + \underset{39,76}{NaOH} = NaHSO_3 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

1 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge zeigt also in diesem Falle 0,006359 g SO_2 an. (Dieses Verhalten ist wichtig bei der Analyse der rauchenden Schwefelsäure, s. diese.) Wie Phenolphtaleïn, so verhält sich auch Rosolsäure. Die genannten drei Indicatoren sind zur Titrirung der schwefligen Säure gleich gut brauchbar; bei Methylorange ist der Farbenumschlag besonders scharf. Man muss nur im Auge behalten, dass bei Anwendung von Phenolphtaleïn und Rosolsäure 1 ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge 0,00318 g SO_2, bei Anwendung von Methylorange 0,006359 g SO_2 anzeigt. Lackmus und Phenacetolin sind als Indicatoren nicht anwendbar.

Ein ähnliches Verhalten, wie die freie schweflige Säure gegen Alkalien, zeigen die Sulfite beim Titriren mit Säuren. Da aber Phenolphtaleïn und Rosolsäure mit Natriumsulfit ungefärbt sind und beim Vorwalten der Säure ebenfalls ungefärbt bleiben, so können dieselben nicht benutzt werden. Versetzt man dagegen eine Lösung von Natriumsulfit mit Methylorange, so tritt der Farbenumschlag von Hellgelb in Roth ein, sobald folgende Umsetzung stattgefunden hat:

$$Na_2SO_3 + HCl = NaHSO_3 + NaCl \quad . \; . \; . \; . \quad (3)$$

1 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure zeigt also 0,006359 g SO_2 oder die entsprechende Menge Na_2SO_3 an.

Natriumhydrosulfit, $NaHSO_3$, würde man mit $\frac{n}{10}$-Alkali auf Zusatz von Phenolphtaleïn (oder Rosolsäure) bis zum Uebergange von Farblos in Roth (bezw. Violett) titriren und der Berechnung die Gleichung:

$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O \quad . \; . \; . \; . \quad (4)$$

zu grunde legen [1]).

Wollte man die schweflige Säure neben einer starken anorganischen Säure acidimetrisch bestimmen, so könnte dies durch eine doppelte Titrirung auf grund folgender Ueberlegung ge-

---

[1]) G. Lunge, Dingler's polyt. Journ. **250**, 530 (1883).

schehen. Gesetzt, man titrirte eine bestimmte Menge der starken Säure mit $\frac{n}{10}$-Alkali einmal auf Zusatz von Phenolphtaleïn, das andere Mal auf Zusatz von Methylorange, so würde man in beiden Fällen dieselbe Menge Alkali, z. B. n ccm, zur Erzeugung der Endreaction verbrauchen (bei Phenolphtaleïn bis zur Rothfärbung, bei Methylorange bis zur Entfärbung). Enthält nun die Flüssigkeit neben der starken Säure schweflige Säure, so wird letztere beim Titriren mit Methylorange a ccm $\frac{n}{10}$-Natronlauge verbrauchen, welche nach Gleichung (2) (S. 252) 0,006359 a g SO_2 entsprechen. Beim Titriren einer neuen Probe des Säuregemisches mit Phenolphtaleïn erfordert die schweflige Säure nach Gleichung (1) (S. 251) die doppelte Menge Natronlauge. Die zu den beiden Titrationen verbrauchten Alkalimengen sind also beim Phenolphtaleïn $(n + 2a)$, beim Methylorange $(n + a)$ ccm. Die Differenz a dieser beiden Volumen, mit 0,006359 multiplicirt, giebt die Menge der schwefligen Säure, welche in dem titrirten Volumen des Säuregemisches enthalten war.

In einer Lösung, welche ausser Natriumhydrosulfit, $NaHSO_3$, noch überschüssige schweflige Säure enthält, kann man diesen Ueberschuss bestimmen, indem man mit Methylorange versetzt und mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge titrirt, bis die rothe Färbung der Flüssigkeit in Hellgelb umschlägt. Die Lösung enthält alsdann nach Gleichung (2) (S. 252) nur noch $NaHSO_3$, und jeder Cubikcentimeter verbrauchter Alkalilösung zeigt 0,006359 g freie schweflige Säure an.

Die Zusammensetzung eines Gemisches von Natriumsulfit, Na_2SO_3, und Natriumhydrosulfit, $NaHSO_3$, kann man auf folgende Weise ermitteln.

Man titrirt ein bestimmtes Volumen V der Lösung auf Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure bis zur Rothfärbung. Jeder Cubikcentimeter Säure zeigt 0,006359 g SO_2 an, welche in Form von Sulfit vorhanden ist, woraus sich also die Menge des letzteren berechnen lässt (vergl. Gleichung (3), S. 252).

Ein dem ersten gleiches Volumen der Lösung titrirt man auf Zusatz von Phenolphtaleïn mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge bis zur Rothfärbung und berechnet aus der verbrauchten Natronlauge nach Gleichung (4) (S. 252) das vorhandene Hydrosulfit. Da auch hier jeder Cubikcentimeter der Normallösung 0,006359 g SO_2 entspricht, so giebt die Summe der verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{n}{10}$-Säure und $\frac{n}{10}$-Lauge, mit 0,006359

multiplicirt, die Gesammtmenge an schwefliger Säure, welche in dem Volumen V der untersuchten Lösung enthalten ist (Ch. Blarez[1]).

Untersuchung des flüssigen Schwefeldioxyds auf Wassergehalt.

A. Lange[2]) hat gefunden, dass wasserhaltiges flüssiges Schwefeldioxyd bei höherer Temperatur die Eisenbehälter angreift, und hat deshalb durch ausgedehnte Versuche festgestellt, wie viel Wasser überhaupt von dem Producte aufgenommen wird und bei welcher Temperatur die schädliche Einwirkung stattfindet.

Was zunächst die Bestimmung des Wassergehaltes betrifft, so verfährt Lange nach der Bd. I, S. 872 angegebenen Methode von Bunte und Eitner, welche stets da zu empfehlen sein wird, wo es sich nur um die Bestimmung von Wasser handelt. Nachdem die Pipette an die Bombe festgeschraubt worden (Bd. I, S. 872, Fig. 76), dreht man letztere so, dass die Pipette nach oben gerichtet ist, damit beim vorsichtigen Oeffnen des Ventils das schwere gasförmige Schwefeldioxyd die Luft aus der Pipette verdrängen kann. Nachdem dies geschehen ist, schliesst man den oberen Hahn der Pipette, dreht die Bombe so, dass die Pipette nach unten hängt, und öffnet das Ventil von B weiter, um flüssiges Schwefeldioxyd in die Pipette eintreten zu lassen. Nun schliesst man das Ventil, sowie auch den anderen Hahn der Pipette, schraubt letztere ab und erfährt durch Wägung die Menge des eingefüllten Schwefeldioxyds. Die Pipette wird alsdann stehend mit zwei gewogenen Chlorcalciumröhren verbunden, durch welche man vorher Schwefeldioxyd zum Neutralisiren von etwa vorhandenem Aetzkalk, und schliesslich trockene Luft zur Verdrängung des überschüssigen Schwefeldioxyds geleitet hat.

Man öffnet den oberen Hahn der Pipette vorsichtig und lässt das Schwefeldioxyd freiwillig durch die Chlorcalciumröhren verdunsten (s. Bd. I, loc. cit.). Zum Schluss wird die horizontal gelegte Pipette auf etwa 70° erwärmt und ein Strom trockener Luft so lange hindurchgeleitet, bis kein Schwefeldioxyd am Geruch und an der Reaction auf feuchtes Lackmuspapier mehr bemerkbar ist. Die Manipulationen lassen sich besser als beim Ammoniak durchführen, weil das Schwefeldioxyd geringeren Druck hat und weil die Glashähne der Pipette sich nicht festsetzen.

Beim directen Versuche, das flüssige Schwefeldioxyd mit Wasser zu sättigen, ergab sich, dass dasselbe im Maximum 1,04 Proc. Wasser aufnimmt.

Bezüglich der Einwirkung des flüssigen Schwefeldioxyds auf das Eisen wurde gefunden, dass das absolut wasserfreie Product das Eisen

---

[1]) Compt. rend. 103, 69 (1886). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 275, 300, 595.

bei Temperaturen bis 100° nicht oder nur ganz unbedeutend angreift. Das im Handel vorkommende Schwefeldioxyd greift das Eisen etwas an und zwar wird die Einwirkung schon durch einen geringen Wassergehalt bedingt. Die Temperatur, bei welcher die chemische Einwirkung deutlich bemerkbar wird, liegt um so höher, je reiner die Säure ist, z. B. bei einer Säure mit 0,7 Proc. Wasser über 70°.

Das Product der Einwirkung des wasserhaltigen flüssigen Schwefeldioxyds auf Eisen ist in dem Schwefeldioxyd nicht löslich und besteht aus einem gelblichweissen, an Eisen fest haftenden Salzansatz, in welchem Ferrosulfit und Ferrothiosulfat nachgewiesen werden können.

Ob sich diese beiden Salze, wie Lange annimmt, direct bilden, oder ob, wie A. Harpf (loc. cit. S. 495) annehmen zu müssen glaubt, zunächst Ferrosulfit und hydroschwefligsaures Eisenoxydul entsteht, welch letzteres unter Bildung von Thiosulfat zerfällt, ist noch unentschieden. Die gelbe Färbung, welche das technische Product zeigt und welche Harpf einem Gehalt an hydroschwefliger Säure zuschreibt, führt Lange, welcher diese Säure nicht hat nachweisen können, bis zum wirklichen Nachweis derselben auf einen Gehalt an Schmieröl zurück.

Nachweis des Schwefeldioxyds in der Luft zum Zweck der Beurtheilung von Rauchschäden.

Da das Schwefeldioxyd als einer der grössten Feinde der Vegetation bekannt ist, so bildet der Nachweis und eine annähernde quantitative Bestimmung desselben in der Luft einen wichtigen Factor beim Nachweise eines Rauchschadens. Die gewöhnlichen Methoden der Analyse, welche sich auf die Durchsaugung bestimmter Luftmengen durch absorbirende Mittel gründen, sind in diesem Falle nicht anwendbar, weil die Mengen, um deren Nachweis es sich handelt, sehr gering sind und die Untersuchung sich über grosse Reviere und über einen grossen Zeitraum, meistens eine ganze Vegetationsperiode, erstrecken muss.

H. Ost[1]) hat zu diesem Zweck eine Methode benutzt, welche dem Princip nach in Folgendem besteht. Viereckige Stücke eines geeigneten Zeuges, sämmtlich von gleicher Grösse, werden mit Barytwasser getränkt, so dass sich die Faser entweder beim Trocknen an der Luft oder durch Besprengung mit kohlensäurehaltigem Wasser mit Baryumcarbonat imprägnirt, und an den für die Untersuchung bestimmten Stellen frei in der Luft hängend befestigt. Nachdem die Zeuglappen mehrere Monate lang dort gehangen haben, werden dieselben verascht und auf gebildetes Baryumsulfat untersucht. Das aus dem gefundenen Baryumsulfat berechnete Schwefeltrioxyd (SO_3) kann sowohl von Schwefeldioxyd als von Schwefelsäure der Luft herrühren. Da aber

[1]) Chem.-Ztg. 20, 165 (1896); Chem. Ind. 1900, S. 292.

freie Schwefelsäure nicht lange in der Luft bestehen kann, so ist der gefundene Baryumsulfatgehalt, besonders an den von der Rauchquelle weit entfernten Orten, hauptsächlich auf das Vorhandensein von Schwefeldioxyd zurückzuführen, welches bei Gegenwart basischer Stoffe sich zu Schwefelsäure oxydirt (vergl. S. 247). Natürlich nehmen die Zeuge, wie Ost bemerkt, nicht sämmtliche Schwefelsäure und schweflige Säure, welche sich in der Atmosphäre in freiem oder gebundenem Zustande befinden und an ihnen vorbei streichen, auf; indessen liefern sie sehr wohl Vergleichswerthe und können ein Bild über die Vertheilung der Säure in der Luft geben.

Das Zeug zur Herstellung der absorbirenden Stoffflächen, sowie die Grösse der letzteren und die Art des Aufhängens ist verschieden. Ost hatte zuerst den „Molton" genannten Stoff benutzt. Wislicenus hat gegen die Anwendung dieses Materials einzuwenden, dass dasselbe eine stark schwefelsäurehaltige Asche liefert, keine genügende Saugkraft besitzt und aus etwa 50 Proc. Wolle besteht, was nicht günstig ist. Er benutzt daher Rips, einen viel saugkräftigeren Stoff, welcher sich durch 48stündiges Liegen in 1procentiger Salzsäure und nachfolgendes Waschen fast schwefelsäurefrei erhalten lässt. Ost benutzte später [1]) den unter dem Namen „Floconné" bekannten rein baumwollenen Handtuchstoff, welcher asche- und schwefelarm ist.

Was die Grösse der Stofffläche betrifft, so kann man sich in der Wahl derselben von folgenden Gesichtspunkten leiten lassen. Wenn es sich um Untersuchung an Orten handelt, welche sehr weit von der Rauchquelle entfernt sind (8 bis 13 km), so nimmt man, wie Wislicenus dies that, 1 qm grosse Lappen. Dieselben müssen jedoch zum Schutz gegen Wind auf Holzrahmen aufgezogen werden, so dass der Apparat etwas kostspielig wird und sich wohl nur beim Aufstellen weniger Exemplare (Wislicenus benutzte deren 20) empfiehlt. Soll hingegen ein grosses Gebiet untersucht werden, was die Aufstellung mehrerer Hundert Apparate erfordert, so verfährt man besser nach Ost, indem man sogenannte Probelappen von 20 × 30 cm Fläche ausschneidet und dieselben an Schnüren, welche durch je zwei an den Ecken angebrachte Löcher gezogen werden, in passender Weise aufhängt. Im Walde benutzt man je zwei Baumstämme zum Befestigen der Schnüre.

Das Präpariren der Zeuglappen geschieht in folgender Weise. Nachdem die Zeugstücke durch Waschen mit verdünnter Salzsäure und Wasser, wie oben erwähnt, möglichst schwefelsäurefrei gemacht sind, wovon man sich durch die Analyse eines Stückes überzeugt, tränkt man dieselben mit einer warmen Lösung von Baryumhydroxyd (500 g der krystallisirten Substanz in 8 Litern Wasser). Die Zeuge werden dann vertical zum Trocknen aufgehängt und zur gleichmässigen Ver-

[1]) Chem. Ind. 1900, S. 292.

theilung der Lösung einige Male in ihrer Ebene umgedreht. Dabei wird der Aetzbaryt allmählich innerhalb der Zeugfaser ziemlich fest haftend als Carbonat ausgefällt. Man kann diese Umwandlung nach Wislicenus durch Besprengung mit kohlensäurehaltigem Wasser beschleunigen und vollständig machen. Die Verluste an Baryt, welche die Zeugstücke durch Verstäuben in ganz trockenem Zustande oder durch Ausspülen erleiden, und welche die Methode etwas unsicher machen, sind unerheblich. Während Ost die Probelappen in einfacher Stofflage aufhängt, überzieht Wislicenus die Holzrahmen beiderseitig mit dem präparirten Zeug.

Die Aufhängung geschieht in der Weise, dass die eine Oberfläche sich senkrecht zur herrschenden Windrichtung der Rauchquelle zugewandt befindet.

Analyse der Zeugstücke. Nach einer für genügend erachteten Expositionsdauer von einigen Monaten werden die Lappen unter Vermeidung eines Verlustes durch Verstäubung in Stöpselflaschen aufbewahrt und mit Vorsicht in etwa 1 cm breite und wenige Centimeter lange Streifen zerschnitten und bei 105° getrocknet.

Von dem trockenen Material werden je 10 g zur Aschenbestimmung und 10 g zur Schwefelsäurebestimmung verwendet.

Die Veraschung geschieht in einer Platinschale aus dem S. 219 angegebenen Grunde über Spiritusbrennern. Die Asche wird mehrmals mit kohlensäurehaltigem Wasser bis zur Gewichtsconstanz behandelt und das Gewicht in Procenten der Trockensubstanz berechnet. Man erhält so die Gesammtasche.

Durch zwei- bis dreimaliges Auskochen derselben mit verdünnter Salzsäure (1 : 10) erhält man den unlöslichen Theil, welcher, wenn es sich um eine grosse Anzahl von Proben handelt, als wesentlich aus Baryumsulfat bestehend betrachtet werden und zur Berechnung der Schwefelsäure dienen kann.

Die genaue Schwefelsäurebestimmung wird in folgender Weise ausgeführt. Man übergiesst 10 g des trockenen Materials in einer Platinschale mit einer Lösung von 2 g Kaliumnatriumcarbonat, dampft über dem Spiritusbrenner ein, erhitzt zum Schmelzen und zieht die Schmelze mit heissem Wasser aus. Nachdem man den Rückstand in derselben Weise nochmals geschmolzen hat, bestimmt man in den vereinigten Filtraten die Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbaryum als Baryumsulfat (*a*).

Der das gesammte Baryum als Carbonat enthaltende Rückstand wird mit kohlensäurehaltigem Wasser ausgewaschen und als Baryumcarbonat zur Wägung gebracht. Rechnet man letzteres auf Baryumsulfat (*b*) um und zieht von diesem das vorhin durch Fällen mit Chlorbaryum erhaltene Baryumsulfat (*a*) ab, so giebt die Differenz einen Maassstab für die Absättigung des auf das Zeug aufgetragenen Baryts mit schwefliger Säure ab. Den noch besser zum Vergleich

dienenden, aus der Proportion $b : a = 100 : x$ erhaltenen Quotienten $\frac{100\,a}{b}$ nennt Wislicenus den Absättigungsgrad.

Hat man Ursache, daran zu zweifeln, ob die gefundene Schwefelsäure ausschliesslich aus der Luft stammt, oder ob dieselbe zum Theil aus aufgenommenem Staub herrührt, so giebt eine Bestimmung des Kieselsäuregehaltes der Asche Aufschluss, da der mineralische Staub reich an Kieselsäure ist. Man verdampft zu dem Zweck den oben erhaltenen wässerigen Auszug der Schmelze mit Salzsäure und scheidet die Kieselsäure in gewohnter Weise ab. Im Filtrat von der Kieselsäure kann dann die Schwefelsäure bestimmt werden. Ost fand auf diese Weise so geringe Kieselsäuremengen, selbst in der offenen Ebene, dass von einer Betheiligung des mineralischen Staubes bei der Aufnahme der Schwefelsäure durch die Zeuge nicht die Rede sein konnte.

Die bisher von Ost und Wislicenus ausgeführten Untersuchungen zeigen die allgemeine Verbreitung der schwefligen Säure selbst bis zu vielen Kilometern von der Rauchquelle und bis in das Innerste der Wälder. Ein Rauchschaden lässt sich mit der Anwesenheit von schwefliger Säure nicht ohne weiteres in ursächlichen Zusammenhang bringen. Bezüglich der Bedeutung, welche den Resultaten der Analyse bei derartigen Untersuchungen beizulegen ist, muss auf die Abhandlungen von Ost und Wislicenus verwiesen werden [1].

Thioschwefelsäure und Thiosulfate.

Die Thioschwefelsäure, $H_2S_2O_3$ (früher unterschweflige Säure genannt), ist im freien Zustande nicht bekannt; aus den Thiosulfaten (früher Hyposulfite genannt) durch verdünnte Chlorwasserstoff- oder Schwefelsäure abgeschieden, zerfällt sie alsbald in Schwefeldioxyd, am Geruch erkenntlich, und in Schwefel, welcher die Flüssigkeit milchig trübt: $H_2S_2O_3 = SO_2 + S + H_2O$. Durch diese Reaction unterscheiden sich die Thiosulfate leicht von den Sulfiten, bei welchen unter denselben Umständen keine Trübung eintritt (S. 236). Entscheidend für die Anwesenheit eines Thiosulfats ist die Reaction indess nicht, da ein Gemenge von Sulfit und Monosulfid durch Zusatz einer Säure, je nach der Zusammensetzung, Schwefeldioxyd entwickeln kann, während ein Theil des Schwefeldioxyds sich mit dem aus dem Sulfid abgeschiedenen Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel zersetzt. Der Nachweis der verschiedenen Schwefelverbindungen neben einander folgt weiter unten (S. 260).

---

[1] H. Ost, Chem.-Ztg. 20, 165 (1896); Chem. Ind. 1900, S. 292. H. Wislicenus, Tharander forstl. Jahrbuch 48, 173 (1897); Ueber eine Waldluftuntersuchung und die Rauchgefahr, Craz u. Gerlach, Freiberg i. S. (1901); Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 700.

Silbernitrat erzeugt in den Lösungen der Thiosulfate einen weissen, flockigen Niederschlag von Silberthiosulfat, $Ag_2S_2O_3$, welcher in der Kälte nach kurzer Zeit, beim Erhitzen sofort schwarz wird, indem das Silberthiosulfat sich unter Bildung von Schwefelsäure in Silbersulfid umsetzt:

$$Ag_2S_2O_3 + H_2O = Ag_2S + H_2SO_4.$$

Da das Silberthiosulfat in Natriumthiosulfat löslich ist, so muss das Silbernitrat in geringem Ueberschuss zur Lösung gefügt werden. Silberthiosulfat löst sich ferner in Cyankalium und in Ammoniak.

Von der Eigenschaft der Thiosulfate, in Lösungen von Manganchlorür und Cadmiumchlorid keine Fällung zu erzeugen, macht man Anwendung bei der Trennung der Thiosulfate von Sulfiden (S. 182).

Eine für die Titrirmethode wichtige Reaction der Thiosulfate ist die Umsetzung des Natriumthiosulfats mit Jod zu Natriumtetrathionat und Jodnatrium:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ.$$

Fügt man also zu einer mit Stärkelösung versetzten Flüssigkeit, welche freies Jod enthält, Natriumthiosulfat, so tritt Entfärbung der blauen Lösung ein, sobald alles Jod in Jodnatrium umgewandelt ist. Enthielt die Lösung keine freie Säure, so reagirt sie, wie aus der obigen Gleichung ersichtlich ist, auch nach der Umsetzung neutral, im Gegensatz zu der durch Jod oxydirten Lösung eines Sulfits, welche infolge der Bildung von Jodwasserstoff sauer reagirt (vergl. S. 236):

$$Na_2SO_3 + H_2O + 2\,J = Na_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Ferner giebt die letztere Lösung mit Chlorbaryum einen in Säuren unlöslichen Niederschlag von Baryumsulfat, die mit Jod oxydirte Thiosulfatlösung nicht, weil Baryumtetrathionat in Säuren löslich ist. Man benutzt diese Reaction, um das in der Jodometrie dienende Natriumthiosulfat auf einen Gehalt an Sulfit zu prüfen, indem man zu der mit Chlorbaryum versetzten und klar gebliebenen Flüssigkeit Jodlösung fügt.

Chlor, Brom und ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd oxydiren die Thiosulfate zu Sulfaten, z. B.:

$$Na_2S_2O_3 + 8\,Br + 5\,H_2O = 2\,NaHSO_4 + 8\,HBr.$$

Nitroprussidnatrium giebt keine Färbung mit Thiosulfaten (Unterschied von den Sulfiten, vergl. S. 237).

Behandelt man ein Alkalithiosulfat mit Kali- oder Natronlauge und Aluminium (in Form von Blechschnitzeln), so wird dasselbe zu Sulfid reducirt und kann nun mittelst Nitroprussidnatrium erkannt werden (S. 219):

$$6\,Na_2S_2O_3 + 4\,Al + 18\,NaOH$$
$$= 6\,Na_2S + 6\,Na_2SO_3 + Na_6Al_4O_9 + 9\,H_2O.$$

Die Reduction wird durch den beim Einwirken des Hydroxyds auf das Aluminium entstehenden Wasserstoff bewirkt:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,NaOH + H_2 = Na_2S + Na_2SO_3 + 2\,H_2O.$$

Diese Reaction gestattet, Thiosulfat neben Sulfit nachzuweisen (vergl. S. 236)[1]. Thiosulfate, mit Zink und Salzsäure zusammengebracht, entwickeln, wie die Sulfite (S. 236), Schwefelwasserstoff.

Das bei 210 bis 215° entwässerte Natriumthiosulfat ($Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O$) zersetzt sich bei höherer Temperatur in Natriumsulfat und Natriumpentasulfid:

$$4\,Na_2S_2O_3 = 3\,Na_2SO_4 + Na_2S_5.$$

Man benutzt das entwässerte Salz häufig an Stelle des Gemisches von Soda und Schwefel, wenn es sich um Trennung der Sulfide der Zinngruppe von den Sulfiden anderer Metalle handelt, die nicht in Schwefelalkali löslich sind, z. B. bei Aufschliessung von Zinnerzen.

Durch oxydirendes Schmelzen werden die Thiosulfate, wie alle anderen Schwefelverbindungen, in Sulfate umgewandelt (vergl. S. 219).

Nachweis von Sulfid, Sulfit, Thiosulfat und Sulfat neben einander. In einem Theile der Lösung erkennt man das **Sulfid** mittelst Nitroprussidnatrium (S. 219).

Den Rest der Lösung schüttelt man mit Cadmiumcarbonat (S. 251) und filtrirt das Cadmiumsulfid und überschüssige Cadmiumcarbonat ab. Löst sich der gut ausgewaschene Rückstand in Salzsäure mit Hinterlassung von Schwefel, so war **Polysulfid** vorhanden, dessen Anwesenheit sich übrigens durch die gelbe Farbe der ursprünglichen Lösung verräth.

Das Filtrat von Cadmiumcarbonat und -sulfid enthält **Sulfit** (aber nur in Abwesenheit von Polysulfid in der ursprünglichen Lösung, S. 250), **Thiosulfat** und **Sulfat**.

In getrennten Theilen des Filtrats erkennt man Sulfit durch die Nitroprussidnatrium-Reaction, nachdem man vorher das durch Einwirkung des Cadmiumcarbonats auf das Natriumsulfid gebildete Natriumcarbonat durch Einleiten von Kohlendioxyd in Hydrocarbonat umgewandelt hat (S. 237); Thiosulfat weist man entweder durch Ansäuern mit Salzsäure (Geruch nach Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel, S. 258) oder mittelst Aluminium und Natronlauge (S. 259) nach. Zum Nachweis des Sulfats kocht man einen Theil der ursprünglichen Lösung unter Luftabschluss mit verdünnter Salzsäure, bis aller Geruch nach Schwefeldioxyd oder Schwefelwasserstoff verschwunden ist, filtrirt den Schwefel ab und prüft das Filtrat mit Chlorbaryum.

R. G. Smith[2]) verfährt zum **Nachweis von Sulfit, Thiosulfat und Sulfat neben einander** in folgender Weise. Hat man durch

[1]) De Koninck, Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 26 (1887). — [2]) Chem. News 72, 39 (1895).

einen Vorversuch die Gegenwart von Thiosulfat constatirt, so muss die Lösung verdünnt werden, um bei den nachfolgenden Reactionen einen Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure, welche sich zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt, und Schwefel zu verhüten.

Alsdann fügt man Chlorbaryum im Ueberschuss nebst einer ziemlichen Menge Chlorammonium hinzu. Die Gegenwart des letzteren Salzes erleichtert die nachherige Filtration des Baryumsulfats. Neben Baryumsulfat werden auch Baryumsulfit und -thiosulfat gefällt, welche man durch tropfenweise zugefügte Salzsäure wieder in Lösung bringt, wonach man das Baryumsulfat abfiltrirt.

Das Filtrat muss klar sein; sollte dasselbe sich nach einem eventuellen zweiten Aufgiessen auf das Filter noch durch ausgeschiedenen Schwefel trüben, so ist dieses ein Zeichen dafür, dass die ursprüngliche thiosulfathaltige Lösung zu concentrirt war. Der Versuch muss dann in einer verdünnteren Lösung wiederholt werden.

Man theilt das Filtrat in zwei Hälften und fügt zu der einen so viel Jodlösung, dass die Flüssigkeit bleibend gelb gefärbt ist. Hierdurch wird das Sulfit zu Sulfat oxydirt und durch das sich ausscheidende Baryumsulfat erkannt. Ist der Niederschlag in genügender Menge entstanden, so filtrirt man ihn ab. Sind nur Spuren von Sulfit zugegen, so erkennt man die Bildung von Baryumsulfat durch Vergleich der durch Jod oxydirten Flüssigkeit mit der anderen unveränderten Hälfte des ersten Filtrats.

Im letzteren Falle vermischt man die beiden Hälften, fügt, wenn nöthig, noch Jod bis zur Gelbfärbung hinzu und filtrirt. Dieses Filtrat oder das Filtrat vom zweiten Baryumsulfatniederschlag wird wieder in zwei Theile getheilt und die eine Hälfte mit Bromwasser versetzt. Das aus dem Thiosulfat durch die Oxydation mit Jod entstandene Tetrathionat wird hierbei zu Sulfat oxydirt, so dass ein neuer Niederschlag von Baryumsulfat die Gegenwart von Thiosulfat anzeigt. Spuren von gebildetem Baryumsulfat werden wie vorhin durch Vergleich der beiden Flüssigkeitsmengen erkannt.

Schwefelwasserstoff bezw. Sulfidschwefel darf bei dieser Prüfung nicht zugegen sein.

Nachweis von Sulfit, Thiosulfat und Sulfat neben Sulfiden und freiem Schwefelwasserstoff. W. P. Bloxam [1]) hat bei der Untersuchung des durch Einwirkung der Luft veränderten Schwefelammoniums die Beobachtung gemacht, dass der Schwefelwasserstoff aus einer solchen Lösung durch Metallsalze nicht so leicht zu entfernen ist, wie gewöhnlich angenommen wird, und giebt die nachstehende Methode zur Untersuchung dieser Lösungen an.

Die Lösung des als Reagens dienenden Schwefelammoniums kann je nach der Art ihrer Bereitung und ihres Alters enthalten: Mono-

[1]) Chem. News 72, 63 (1895).

sulfid, Hydrosulfid, Polysulfide des Ammoniums, freien Schwefelwasserstoff, ferner die Oxydationsproducte: Sulfit, Thiosulfat und Sulfat des Ammoniums. Es soll hier nicht untersucht werden, welche von den genannten Verbindungen sich in einer Lösung gegenseitig ausschliessen — so kann beispielsweise bei Gegenwart von freiem Schwefelwasserstoff kein Monosulfid, bei Gegenwart von Polysulfiden kein Sulfit, bei Gegenwart von Sulfit kein Polysulfid existiren (S. 232, 250) — sondern es handelt sich nur darum, die Oxydationsstufen des Schwefels, Thioschwefelsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure neben Sulfidschwefel nachzuweisen.

S. 260 wurde zur Abscheidung des Sulfidschwefels Cadmiumcarbonat empfohlen; zu demselben Zweck wird häufig auch ein Zinksalz angewandt. Letzteres muss auf alle Fälle nachträglich hinzugefügt werden, um Sulfit neben Thiosulfat zu erkennen (S. 237, 259). Bloxam fand nun bei Untersuchung der genannten Ammoniumlösung, dass Zinksalz allein den Schwefelwasserstoff nur unvollständig abscheidet, so dass im Filtrate die Sulfitreaction mittelst Nitroprussidnatrium (Rothfärbung) durch die violette Färbung, welche letzteres Reagens mit dem noch vorhandenen Sulfidschwefel giebt, verdeckt wird. Cadmiumsalze dagegen fällen den Schwefelwasserstoff aus der Ammoniumlösung vollständig aus. Da nun Zinksalz zum nachträglichen Nachweis des Sulfits mittelst Nitroprussidnatrium erforderlich ist, so benutzt Bloxam eine Mischung von Cadmiumchlorid und Zinkchlorid zum Fällen des Sulfidschwefels. Statt der Sulfate werden die Chloride gewählt, weil in derselben Lösung noch Sulfat nachgewiesen werden soll. Es wurde ausserdem ein Zusatz von Chlorammonium und freiem Ammoniak zweckmässig gefunden. Demgemäss mischt man in einem Stöpselcylinder Lösungen von Cadmium-, Zink- und Ammoniumchlorid, fügt freies Ammoniak und darauf die zu prüfende Schwefelammoniumlösung hinzu und schüttelt von Zeit zu Zeit, bis die Luft im Cylinder frei von Schwefelwasserstoff ist, was man mittelst eines mit Bleiacetat getränkten Papierstreifens erkennt. Alsdann wird filtrirt und ein Tropfen des Filtrats mit ammoniakalischem Silbernitrat versetzt, damit man sicher ist, dass kein Sulfidschwefel mehr vorhanden ist, und in einem Theile des Filtrats schweflige Säure mit Nitroprussidnatrium und Ferrocyankalium, in einem anderen Theile Thioschwefelsäure durch Ansäuern mit Salzsäure nachgewiesen. Auf diese Weise lassen sich noch Spuren von Sulfit neben viel Thiosulfat erkennen. Bloxam fand, dass die Gegenwart von Ammoniak die Empfindlichkeit der Nitroprussidnatrium-Reaction noch verschärft.

Einen dritten Theil des Filtrats bringt man zur Untersuchung auf Sulfat in einen Kolben, fügt etwas Natriumhydrocarbonat hinzu, leitet gewaschenes Kohlendioxyd durch den Stopfen in die Lösung und erhitzt dieselbe langsam zum Sieden. Nachdem alle Luft ausgetrieben ist, fügt man vorsichtig einen Ueberschuss von chlorfreier

Salzsäure durch einen durch den Stopfen gehenden Scheidetrichter hinzu und kocht im Kohlendioxydstrome bis auf etwa ein Fünftel des Volumens ein. Der aus dem zersetzten Thiosulfat stammende Schwefel wird abfiltrirt und die Lösung mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure geprüft.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Thiosulfate.

Man führt das Thiosulfat durch Oxydation seiner Lösung auf nassem Wege oder durch oxydirendes Schmelzen der festen Substanz in Sulfat über, bestimmt die gebildete Schwefelsäure als Baryumsulfat und berechnet aus derselben die Menge des Thiosulfats. Das Verfahren ist demjenigen zur Bestimmung der Sulfite analog (S. 237 ff.). Beim Oxydiren auf nassem Wege muss die Lösung des Sulfits zur oxydirenden Flüssigkeit langsam, unter Umrühren zugefügt werden, damit kein Schwefeldioxyd entweichen kann.

Maassanalytische Bestimmung der Thiosulfate.

Enthält das Natriumthiosulfat (das einzige in Frage kommende Salz) kein Carbonat, giebt also die Lösung desselben mit Phenolphtaleïn keine oder nur schwache Rothfärbung, so fügt man Stärkelösung hinzu und titrirt einfach mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung bis zum Eintritt der Blaufärbung. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung (12,59 g Jod im Liter) entspricht 0,024646 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ (H = 1).

Man kann auch in der Weise verfahren, dass man etwa 12 g des zu untersuchenden Salzes mit ausgekochtem Wasser zu 500 ccm löst, 50 ccm dieser Lösung unter Umrühren in 50 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung einfliessen lässt und den Ueberschuss an Jod mit einer auf die Jodlösung eingestellten Thiosulfatlösung, unter Zusatz von Stärke, bis zur Entfärbung zurücktitrirt.

Entsprechen 50 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung (= 1,2323 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$) t ccm der eingestellten Thiosulfatlösung, so entsprechen letztere also auch 1,2323 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$; und werden a ccm des eingestellten Thiosulfats zum Zurücktitriren verbraucht, so entspricht das wirklich verbrauchte Volumen Jodlösung $(t - a)$ ccm Thiosulfatlösung. Es besteht also die Proportion:

ccm Thiosulfat g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$

$$t : 1{,}2323 = (t - a) : x,$$

woraus

$$x = \frac{t - a}{t}\, 1{,}2323 \text{ g } Na_2S_2O_3 + 5H_2O;$$

es ist dieses die in 50 ccm der zu untersuchenden Lösung enthaltene Menge krystallisirtes Thiosulfat. Aus diesem Gewicht und dem Gewicht der eingewogenen Substanz berechnet man schliesslich den Procentgehalt der letzteren an reinem Salz.

War die Jodlösung nicht genau zehntelnormal, enthält dieselbe vielmehr in 1000 ccm p g Jod, so rechnet man wie folgt:

$$\overset{\text{g J}}{125{,}9} : \overset{Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O}{246{,}46} = p : x, \text{ woraus } x = \frac{246{,}46}{125{,}9}\,p.$$

50 ccm der Jodlösung oder die denselben äquivalente Menge t ccm eingestellte Thiosulfatlösung entsprechen somit

$$\frac{246{,}46 \,.\, 50}{125{,}9 \,.\, 1000}\,p \text{ g } Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O.$$

Bezeichnet a wieder die zum Zurücktitriren verbrauchte Menge Thiosulfat, so ergiebt sich die in 50 ccm der zu untersuchenden Lösung enthaltene Menge (x) von reinem Salz aus der Proportion:

$$t : \frac{12{,}323}{125{,}9}\,p = (t - a) : x; \text{ woraus } x = \frac{12{,}323\,(t - a)\,p}{125{,}9 \,.\, t}.$$

Es sind hier einige Bemerkungen über den Einfluss, welchen ein Gehalt der Lösungen an Säure oder an Alkali auf das Resultat ausübt, am Platze.

Ist das zu titrirende Natriumthiosulfat neutral gegen Phenolphtaleïn, enthält dasselbe also kein normales Carbonat, so ist es gleichgültig, ob die Jodlösung neutral oder sauer ist. Man kann also, wie S. 263 angegeben, die neutrale Jodlösung zum Thiosulfat bis zur Blaufärbung, oder umgekehrt die Thiosulfatlösung zur neutralen Jodlösung bis zur Entfärbung fliessen lassen. Ist die Jodlösung sauer, so muss die Thiosulfatlösung zur Jodlösung gefügt werden, damit sich keine schweflige Säure bilden kann, welche entweder durch Verflüchtigung einen Verlust verursachen oder durch Mehrverbrauch von Jod (vergl. Bd. I, S. 390) einen Fehler im entgegengesetzten Sinne verursachen würde.

Lässt man die Thiosulfatlösung zur sauren Jodlösung fliessen, so kann man entweder, wie Bd. I, S. 390 angegeben, einen geringen Ueberschuss von Thiosulfat hinzugeben und diesen sofort durch die Jodlösung zurücktitriren, oder einfacher nach Topf (s. unter „Jod") mit der Thiosulfatlösung direct bis zur Entfärbung titriren.

Enthält dagegen das Thiosulfat Carbonat, d. h. röthet die mit ausgekochtem (kohlensäurefreiem) Wasser verdünnte Lösung das Phenolphtaleïn, ein Fall, der beim gewöhnlichen Handelsproducte allerdings selten vorkommt, so ist Folgendes zu beachten.

Nach den Versuchen von Topf[1]) wird beim Titriren einer neutralen Jodlösung mit einer Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung bei

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 164 (1887).

Gegenwart von Natriumcarbonat weniger Thiosulfat verbraucht als in Abwesenheit des Carbonats. Es wird also ein Theil des Jods in anderer Weise verbraucht als zur Bildung von Tetrathionat, und zwar bildet sich durch Einwirkung des Carbonats Natriumjodat und -hypojodit. Wenn nun diese Jodverbindungen einfach in Lösung blieben, ohne weitere Reactionen auszuüben, so müsste das in denselben enthaltene, der Jodstärkereaction entzogene Jod beim nachherigen Ansäuern mit Salzsäure wieder frei werden und die Stärke bläuen, da die Jodlösung genügend Jodkalium enthält, um die beiden Jodverbindungen zu zersetzen:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 3\,H_2O + 6\,J,$$
$$KJO + KJ + 2\,HCl = 2\,KCl + H_2O + 2\,J.$$

Diese Regeneration des Jods beim Ansäuern findet aber nur unvollständig statt, weil das Natriumhypojodit auf das Natriumthiosulfat oxydirend einwirkt und dasselbe in Sulfat verwandelt. Das zu dieser Oxydation verwandte Jod ist also für die Jodstärkereaction verloren, und aus diesem Grunde wird bei Gegenwart von Natriumcarbonat weniger Thiosulfat bis zur Entfärbung der Jodlösung verbraucht, als der zweiten Gleichung S. 259 entspricht. Das Natriumjodat übt keine oxydirende Wirkung aus.

Aus dem Gesagten geht hervor, dass, wenn man ein rohes, carbonathaltiges Thiosulfat durch Zufügen seiner Lösung zur Jodlösung (S. 263) titriren wollte, man einen zu hohen Thiosulfatgehalt finden würde. Denn wenn man das carbonathaltige Thiosulfat zu der abgemessenen überschüssigen neutralen Jodlösung fliessen lässt, so wird ein Theil Jod zur Bildung von Tetrathionat und ein fernerer Theil zur Oxydation von Thiosulfat zu Jodat und Hypojodit verwandt, so dass man beim Zurücktitriren von der eingestellten reinen Thiosulfatlösung weniger gebraucht — a wird in der Formel $x = \frac{t - a}{t}\,1{,}2323$ zu klein — und somit wird der Gehalt zu hoch gefunden. Nach den Versuchen von Topf (loc. cit. S. 278) würde man für jedes Procent Carbonat ungefähr das Doppelte an Thiosulfat zu viel finden.

Man vermeidet den Fehler dadurch, dass man entweder das carbonathaltige Thiosulfat zu der mit Salzsäure angesäuerten Jodlösung fliessen lässt und im übrigen, wie S. 263 an zweiter Stelle angegeben, verfährt, oder indem man, falls man die Jodlösung direct zur Thiosulfatlösung setzen will, letztere mit Essigsäure neutralisirt, oder auch, indem man in dieselbe Kohlendioxyd einleitet und dadurch das Carbonat in Hydrocarbonat überführt, welches die erwähnten Oxydationswirkungen in weit geringerem Maasse zeigt. Es genügt ein Sättigen mit Kohlendioxyd bis zur ausbleibenden Phenolphtaleïnreaction; ein Ueberschuss von Kohlensäure ist aber vortheilhaft.

Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit (Sulfat und Sulfid). Es mag erwähnt werden, dass nach den Versuchen Topf's

(loc. cit. S. 145 bis 148) eine Natriumthiosulfatlösung sich nicht unter Bildung von Sulfit verändert, dass vielmehr bei Einwirkung von Sauerstoff die Oxydation direct bis zur Bildung von Sulfat, unter Abscheidung von Schwefel, vor sich geht.

Ein Gemisch von Thiosulfat und Sulfat löst man zu einem bestimmten Volumen auf und nimmt zwei gleich grosse Proben V der Lösung, bestimmt in der einen, nach dem Ansäuern mit Essigsäure, den Gesammtjodverbrauch durch Titration, während man in der anderen Probe durch Brom, Chlor oder ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd den gesammten Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt, welche man als Baryumsulfat bestimmt.

Bezeichnet man nun mit x die Menge Jod, welche dem Thiosulfat, und mit y die Menge, welche dem Sulfit entspricht, und mit A den Gesammtjodverbrauch, so hat man zunächst die Gleichung:

$$x + y = A \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (1)$$

Bezeichnet man anderseits mit m die Menge Baryumsulfat, welche dem Thiosulfat, und mit n diejenige, welche dem Sulfit entspricht, und mit B die Gesammtmenge an Baryumsulfat, so ergeben sich aus den Zersetzungsgleichungen:

$$\underset{\substack{\text{entprechend} \\ 4\,BaSO_4}}{2\,Na_2S_2O_3} + \overset{x}{2\,J} = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

$$\underset{\substack{\text{entsprechend} \\ BaSO_4}}{Na_2SO_3} + H_2O + \overset{y}{2\,J} = Na_2SO_4 + 2\,HJ,$$

die Proportionen

$$\overset{J}{125{,}9} : \overset{BaSO_4}{2\,.\,231{,}75} = x : m$$

$$2\,.\,125{,}9 : 231{,}75 = y : n,$$

woraus

$$m = \frac{2\,.\,231{,}75}{125{,}9}\,x \quad \text{und} \quad n = \frac{231{,}75}{2\,.\,125{,}9}\,y,$$

und da $m + n = B$, so hat man die zweite Gleichung:

$$\frac{2\,.\,231{,}75}{125{,}9}\,x + \frac{231{,}75}{2\,.\,125{,}9}\,y = B \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (2)$$

Durch Auflösung der Gleichungen (1) und (2) erhält man:

$$x = 0{,}36217\,B - {}^1/_3\,A$$

$$y = {}^4/_3\,A - 0{,}36217\,B.$$

Zur Berechnung der Mengen von Thiosulfat (x_1) und Sulfit (y_1) aus den ihnen entsprechenden, jetzt bekannten Jodmengen x und y benutzt man die obigen Zersetzungsgleichungen, aus welchen sich ergiebt:

$$\overset{J}{125{,}9} : \overset{Na_2S_2O_3}{157{,}06} = x : x_1$$

$$2\,.\,125{,}9 : \overset{Na_2SO_3}{125{,}23} = y : y_1,$$

woraus $x_1 = 1{,}255\,x = 0{,}4545\,B - 0{,}4183\,A$ g $Na_2S_2O_3$

$y_1 = 0{,}4973\,y = 0{,}6631\,A - 0{,}1801\,B$ g Na_2SO_3

in dem von der Lösung entnommenen Volumen.

Bei gleichzeitiger **Anwesenheit von Sulfid** scheidet man den Sulfidschwefel durch Cadmiumcarbonat ab (S. 260) und benutzt das Filtrat zur Bestimmung von Thiosulfat und Sulfit.

Ist auch **Sulfat** vorhanden, so muss dasselbe in einer besonderen Probe nach dem Zersetzen der Sulfide, Sulfite und Thiosulfate durch Salzsäure im Kohlendioxydstrome (S. 263) ermittelt und das Gewicht des Baryumsulfats von B abgezogen werden.

Auf rein **gewichtsanalytischem Wege** bestimmt man **Thiosulfat neben Sulfit**, indem man in einer Probe der Lösung nach der Oxydation den Gesammtschwefelgehalt, wie vorhin, als Sulfat ermittelt. Eine andere gleich grosse Probe erwärmt man mit überschüssigem Silbernitrat. Der hierdurch entstehende Niederschlag enthält die Hälfte des Schwefels des Thiosulfats in Form von Schwefelsilber (S. 259); er kann ausserdem enthalten Silbersulfit und metallisches Silber, welch letzteres von der Zersetzung des Silbersulfits herrührt. Nachdem man das Silbersulfit durch überschüssiges Ammoniak gelöst hat, filtrirt man und bestimmt im ausgewaschenen Rückstande den Schwefel des Schwefelsilbers, aus dessen Menge man das Thiosulfat berechnet. Der Gehalt an Sulfit ergiebt sich durch Rechnung.

Bestimmung von Sulfat, Thiosulfat, Sulfit und Sulfid neben einander. Man bindet den **Sulfidschwefel** durch Schütteln der Lösung mit Cadmiumcarbonat an Cadmium (S. 260) und bestimmt denselben entweder nach Oxydation des Cadmiumsulfids in Form von Baryumsulfat, oder man verwandelt das Cadmiumsulfid mittelst einer Lösung von Kupfersulfat in Kupfersulfid und letzteres durch Rösten in Kupferoxyd, aus dessen Gewicht sich der Schwefel berechnen lässt (Bd. I, S. 520).

Das Filtrat von Sulfid und Carbonat des Cadmiums bringt man auf ein bestimmtes Volumen und bestimmt in einem Theile desselben Thiosulfat und Sulfit nach den vorhin angegebenen Methoden. Wendet man die Titrirmethode an, so ist zu berücksichtigen, dass die Lösung stark alkalisch sein kann (S. 260, 264). Man versetzt also entweder mit Chlorcalcium, oder man neutralisirt die Lösung vorsichtig mit Essigsäure.

Einen anderen Theil der Lösung zersetzt man im Kohlendioxydstrome mit Salzsäure in der Wärme, bis alle vom Thiosulfat und Sulfit herrührende schweflige Säure entfernt ist, wonach der Schwefel (aus dem Thiosulfat stammend) abfiltrirt und das **Sulfat** im Filtrat mit Chlorbaryum gefällt wird.

Man kann auch in einem anderen Theile der Lösung das Thiosulfat direct mit Silbernitrat bestimmen (s. oben). Oxydirt man als-

dann einen anderen Theil der Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd, bestimmt den Gesammtschwefel aus Sulfat, Thiosulfat und -sulfit als Sulfat, so erhält man durch Subtraction des direct gefundenen Schwefels des Sulfats und des Thiosulfats den Schwefel des Sulfits.

Directe Bestimmung von Thiosulfat, Sulfit und Sulfid neben einander nach W. Feld. Feld[1]) hat eine Methode ausgearbeitet, welche gestattet, Spuren dieser Verbindungen, wie sie in den durch Behandlung von Erdalkalisulfiden mit Kohlendioxyd dargestellten Erdalkalicarbonaten vorkommen, auf directem Wege mit grosser Genauigkeit zu bestimmen.

a) Bestimmung der Sulfide. Die Sulfide der Alkalien und Erdalkalien werden, wenn sie sich in Lösung befinden, durch Kohlendioxyd vollständig unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zerlegt, so dass die Bestimmung des letzteren zur Ermittelung des Schwefelgehaltes dienen kann. Diese Methode versagt jedoch bei in Wasser unlöslichen Substanzen, z. B. Baryumcarbonat, wenn dieselben nur Bruchtheile von Procenten eines Sulfides enthalten, z. B. 0,05 bis 0,3 Proc. BaS. Kocht man dagegen eine auch nur Spuren von Sulfid enthaltende Substanz, nachdem man sie in Wasser gelöst oder mit Wasser verrieben hat, mit concentrirter Magnesiumchloridlösung und leitet Kohlendioxyd durch die kochende Flüssigkeit, so entweicht der Schwefelwasserstoff so vollständig, dass mit Jod in der zurückbleibenden Lösung kein Schwefel mehr nachzuweisen ist. Die Einwirkung von Magnenesiumchlorid auf Alkali- oder Erdalkalisulfide findet nach folgendem Schema statt:

$$2\,Na_2S + 2\,MgCl_2 + 2\,H_2O = Mg(SH)_2 + Mg(OH)_2 + 4\,NaCl.$$

Das entstandene Magnesiumhydrosulfid, $Mg(SH)_2$, ist so unbeständig, dass es schon in der Kälte einen Theil des Schwefelwasserstoffs abgiebt und denselben beim Kochen vollständig entwickelt, besonders wenn man die Zersetzung durch Einleiten von Kohlendioxyd unterstützt:

$$Mg(SH)_2 + 2\,H_2O = Mg(OH)_2 + 2\,H_2S$$
$$Mg(OH)_2 + CO_2 = MgCO_3 + H_2O.$$

Auf diesen Reactionen beruht die Methode zur Bestimmung des Sulfidschwefels.

Der Apparat Fig. 62 besteht aus einem Erlenmeyer- oder Rundkolben von 300 bis 350 ccm Inhalt, welcher zur Zersetzung der Substanz dient. Das durch den Gummistopfen bis fast auf den Boden des Kolbens reichende Hahnrohr endigt oberhalb in eine 10 bis 12 ccm fassende, als Einfülltrichter dienende Erweiterung. Letztere ist durch einen Gummistopfen mit Gaszuleitungsrohr abgeschlossen. Das aus dem Kolben führende Ableitungsrohr steht in Verbindung mit vier

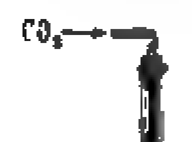
[1]) Chem. Ind. 1898, S. 373.

Geissler'schen Kaliapparaten (im Nachstehenden kurz als Vorlagen bezeichnet), mit eingeschliffenen Glasstöpseln. Sämmtliche Verbindungen der Apparatentheile werden durch starke Schlauchstücke in der Weise hergestellt, dass die Enden der Glasröhren sich berühren. An die letzte Vorlage schliesst sich eine etwa 10 Liter fassende Saugflasche.

Die erste Vorlage bleibt leer und dient zur Aufnahme des überdestillirten Wassers. Die zweite Vorlage wird mit so viel einer $\frac{n}{10}$-Jodlösung gefüllt, als voraussichtlich zur Durchführung der Analyse nothwendig ist. Kommt man mit 5 ccm Jodlösung aus, so bringt man in die dritte Vorlage 2 ccm derselben Lösung, verdünnt aber die Lösungen mit so viel Wasser, dass in jeder Vorlage die drei Kugeln gefüllt sind.



Fig. 62.



Erfordert der Versuch 40 ccm in der zweiten Vorlage, so giebt man in die dritte Vorlage 10 bis 15 ccm Jodlösung. In die vierte Vorlage giebt man 5 bis 10 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung, um das durch den Gasstrom mitgerissene Jod zu absorbiren.

Nachdem die Vorlagen gefüllt und die Substanz in Lösung oder in Form von feinem Pulver, welches man mit etwas Wasser verrieben hat, in den Kolben eingefüllt ist, prüft man den Apparat auf Dichtheit, indem man den Hahn am Kolben schliesst und den der Saugflasche öffnet. Alsdann zieht man das Hahnrohr im Kolben eben aus der Flüssigkeit heraus und leitet so lange reines Kohlendioxyd [1]) durch

[1]) Um ganz sicher zu sein, dass das Kohlendioxyd nach dem eventuellen Waschen durch Natriumhydrocarbonatlösung nicht auf die Jodlösung einwirkt, leitet man vor dem Einfüllen der Substanz etwa 10 Liter desselben

den Apparat, bis etwa 1 Liter Wasser aus der Saugflasche ausgeflossen ist. Man regulirt den Gasstrom so, dass in etwa $^3/_4$ Stunden 10 Liter Wasser ausfliessen.

Nachdem die Luft aus dem Apparate verdrängt ist, schliesst man zunächst den Hahn am Kolben und lässt dann 20 ccm einer etwa 20procentigen Magnesiumchloridlösung durch das Hahnrohr einfliessen. Hierbei vermeidet man den Eintritt von Luft in den Kolben am besten dadurch, dass man die Erweiterung des Hahnrohres bis oben hin anfüllt, den Stopfen aufsetzt und die Lösung durch das Kohlendioxyd in den Kolben eindrücken lässt. Hierauf führt man das Hahnrohr wieder in die Flüssigkeit bis nahe zum Boden des Kolbens ein und erhitzt unter fortwährendem Durchleiten von Kohlendioxyd allmählich zum Sieden. Die Schwefelwasserstoffentwicklung ist nach $^1/_2$stündigem Kochen beendet, was man daran erkennt, dass eine weitere Entfärbung der Jodlösung nicht mehr bemerkbar ist. Danach wird das Erhitzen eingestellt, noch $^1/_4$ Stunde lang Kohlendioxyd durchgeleitet und der in einem Erlenmeyer-Kolben vereinigte Inhalt der Vorlagen mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat titrirt.

Die Reaction verläuft, wenn man die Gleichungen S. 268 in eine einzige zusammenzieht, z. B. für das Baryumsulfid, auf folgende Weise:

$$BaS + MgCl_2 + CO_2 + H_2O = BaCl_2 + MgCO_3 + H_2S,$$

und da die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs durch Jod nach dem Schema:

$$H_2S + 2J = 2HJ + S$$

verläuft, so entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung (12,5 g J im Liter) 0,001592 g Schwefel oder 0,008412 g BaS oder 0,00388 g Na_2S (H = 1).

Von Wichtigkeit ist, dass vor Beginn des Versuches die Luft aus dem Apparate möglichst durch Kohlendioxyd verdrängt ist. Ist dies nicht geschehen, so trübt sich das condensirte Wasser in der ersten Vorlage durch ausgeschiedenen Schwefel, und das Resultat wird zu niedrig [1]).

b) Bestimmung der schwefligen Säure. Der Apparat kann auch dazu benutzt werden, um Sulfite zu bestimmen. Man bringt das gelöste oder unlösliche Salz in den Kolben, zersetzt es im Kohlen-

---

durch den Apparat und überzeugt sich durch Titriren der Jodlösung in den Vorlagen, dass kein Jodverbrauch stattgefunden hat. Das in den Stahlflaschen käufliche flüssige Kohlendioxyd erweist sich in der Regel als frei von reducirenden Gasen.

[1]) Es muss darauf aufmerksam gemacht werden, dass Thiosulfatlösung sich durch längeres Einleiten von Kohlendioxyd unter Ausscheidung von Schwefel trübt, wodurch ihr Titer abgeschwächt wird. Die vierte Vorlage, in welche Feld Thiosulfatlösung füllt, muss mit Rücksicht auf diesen Punkt beobachtet werden.

dioxydstrome mit Salzsäure und absorbirt das Schwefeldioxyd durch $\frac{n}{10}$-Jodlösung, indem man im übrigen genau so verfährt, wie bei der vorher beschriebenen Operation. Bezüglich der Berechnung vergleiche S. 238. Die Bestimmung ist ebenso genau, wie die directe Titration der Sulfite. Letztere wird man natürlich bei reinem Sulfit vorziehen. Die Destillationsmethode kommt aber, wie weiter unten gezeigt wird, bei der Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat zur Anwendung [siehe unter e)].

c) **Bestimmung der Thiosulfate.** Thiosulfat kann mit Hülfe des obigen Apparates nicht in der Art bestimmt werden, dass man dasselbe durch Salzsäure zerlegt, das frei gewordene Schwefeldioxyd in Jodlösung leitet und aus dem Jodverbrauch auf die Menge des Thiosulfats schliesst, weil die erwähnte Zersetzung nicht glatt nach dem Schema:

$$Na_2S_2O_3 + 2\,HCl = 2\,NaCl + SO_2 + S + H_2O$$

verläuft. Es bildet sich vielmehr neben Schwefeldioxyd anscheinend auch Schwefelwasserstoff, was aus dem in der ersten Vorlage sich ausscheidenden Schwefel zu schliessen ist:

$$SO_2 + 2\,H_2S = 2\,H_2O + 3\,S.$$

Verfährt man aber in der Weise, dass man die Lösung des Thiosulfats zunächst mit Jodlösung unter Zusatz von Stärkelösung bis zur Blaufärbung oxydirt, wobei die verbrauchte Jodmenge, z. B. $\frac{n}{10}$-Jodlösung, gleichgültig ist, so geht das Thiosulfat vollständig in Tetrathionat über (S. 259) und man kann dann durch Behandlung der Lösung mit nascirendem Wasserstoff die Tetrathionsäure zu Schwefelwasserstoff reduciren und diesen nach a) bestimmen.

Zink und Salzsäure kann zur Reduction des Tetrathionats nicht benutzt werden, weil, wie Feld fand, die Reaction sehr unregelmässig verläuft, zuweilen unter Bildung von Schwefelzink, welches durch die verdünnte Salzsäure nicht zerlegt wird. Dagegen eignet sich Aluminium und verdünnte Salzsäure sehr gut. Man bringt zusammengerollte Stückchen von Aluminiumblech in den Kolben, so dass der Boden desselben etwa 2 cm hoch damit bedeckt ist, füllt die Tetrathionatlösung ein, verdünnt mit Wasser, verdrängt die Luft durch Kohlendioxyd und lässt etwa 10 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,19) zufliessen. Die Schwefelwasserstoffentwicklung, welche sofort beginnt, lässt man unter Durchleiten von Kohlendioxyd etwa $^1/_4$ Stunde lang in der Kälte sich vollziehen, verstärkt dieselbe alsdann durch schwaches Erwärmen und saugt noch etwa 2 Liter Kohlendioxyd hindurch. Danach lässt man erkalten, bis weitere 3 Liter Wasser ausgelaufen sind. Schliesslich wird der Ueberschuss an Jod in den Vorlagen zurücktitrirt, wie unter a) beschrieben.

Die zur Berechnung dienenden Reactionsgleichungen sind:

1. $$\underbrace{2\,Na_2S_2O_3}_{157,06} + 2\,NaJ = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$

2. $$Na_2S_4O_6 + 6\,Al + 20\,HCl$$
$$= 2\,NaCl + 3\,Al_2Cl_6 + 6\,H_2O + 4\,H_2S,$$

3. $$4\,H_2S + 8\,J = 8\,HJ + 4\,S,$$

wonach vier Atome Jod 1 Mol. S_2O_2 bezw. 1 Mol. $Na_2S_2O_3$ entsprechen. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung zeigt somit $\frac{0{,}015706}{4} = 0{,}003926$ g $Na_2S_2O_3$ an.

Es muss die Salzsäure nicht zu concentrirt angewendet und der Kohlendioxydstrom so regulirt werden, dass keine Fehler durch Ueberspritzen entstehen. Wie unter a) das Kohlendioxyd auf Reinheit geprüft wurde, so empfiehlt es sich hier, einen Vorversuch nur mit Aluminium, Salzsäure und Kohlendioxyd zu machen, um die Gewissheit zu haben, dass die Reagentien keine jodverbrauchenden Gase entwickeln.

Die Methode wird, ebenso wie bei der schwefligen Säure, auch bei der Thioschwefelsäure nur zum Zweck der Bestimmung neben anderen Schwefelverbindungen benutzt, wie aus dem Folgenden hervorgeht.

d) **Nachweis und Bestimmung von Thiosulfat neben Sulfit.** Das Verfahren ergiebt sich aus dem vorhergehenden. Man titrirt die Lösung der Salze mit Jod bis zur Blaufärbung, wodurch das Thiosulfat zu Tetrathionat, das Sulfit zu Sulfat oxydirt wird, welch letzteres bei der Reduction mit Aluminium und Salzsäure nicht verändert wird:

$$2\,Na_2S_2O_3 + 2\,J = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ,$$
$$Na_2SO_3 + 2\,J + H_2O = Na_2SO_4 + 2\,HJ.$$

Die oxydirte Mischung wird, wie unter c) beschrieben, destillirt, und das verbrauchte Jod entspricht dem Thiosulfat.

e) **Nachweis und Bestimmung von Sulfit neben Thiosulfat.** Diese Bestimmung gründet sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Salze gegen Quecksilberchlorid. Während Sulfite durch Quecksilberchlorid nicht zersetzt werden, reagirt letzteres auf Thiosulfat unter Bildung von Sulfat und Quecksilbersulfid:

$$Na_2S_2O_3 + HgCl_2 + H_2O = Na_2SO_4 + HgS + 2\,HCl.$$

Zersetzt man daher ein Gemisch der beiden Salze in Gegenwart von Quecksilberchlorid mit Salzsäure im Apparate, so wird nur das Sulfit unter Freiwerden von Schwefeldioxyd zersetzt und kann aus dem Jodverbrauche berechnet werden:

$$\underbrace{Na_2SO_3}_{125,23} + 2\,HCl = 2\,NaCl + H_2O + SO_2,$$
$$SO_2 + 2\,H_2O + 2\,J = H_2SO_4 + 2\,HJ,$$

wonach 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung 0,00626 g Na_2SO_3.

Das Quecksilberchlorid kann in fester Form oder in Lösung, muss aber im Ueberschuss angewandt werden.

f) Bestimmung von Sulfid, Sulfit und Thiosulfat nebeneinander. Man bringt die Substanz in festem Zustande oder in Lösung in den Destillirkolben und bestimmt den Sulfidschwefel durch Kochen mit Chlormagnesiumlösung, genau wie unter a) beschrieben wurde.

Danach beschickt man die Vorlagen von neuem, setzt zu dem erkalteten Inhalte des Kolbens Quecksilberchlorid und destillirt mit Salzsäure nach b) bezw. e). Der Jodverbrauch entspricht dem vorhandenen Sulfit.

Zur Bestimmung des Thiosulfats behandelt man eine besondere Probe der Substanz oder der Lösung unter Zusatz von Stärke mit Jodlösung bis zur Blaufärbung. Hierdurch wird das Sulfid unter Schwefelabscheidung in Jodid umgewandelt, das Sulfit zu Sulfat und das Thiosulfat zu Tetrathionat oxydirt. Die Lösung wird nach c) bezw. d) mit Aluminium und Salzsäure reducirt und aus dem Jodverbrauch das Thiosulfat berechnet.

Unter Benutzung der vorhin beschriebenen Methoden gestaltet sich die Analyse eines Gemisches von Alkali- und Erdalkalisulfiden, Polysulfiden, Sulfiten und Thiosulfaten in Gegenwart von freiem Schwefel und Metallsulfid (z. B. Analyse von Rohschwefelbaryum) wie folgt.

1. Freier Schwefel. Man zieht denselben bei festen Substanzen durch Schwefelkohlenstoff nach S. 220 aus und wägt den Verdunstungsrückstand des Auszuges.

2. Sulfidschwefel. Die nach 1. behandelte Substanz wird nach a) (S. 268) mit Chlormagnesium gekocht. Der dabei entwickelte Schwefelwasserstoff kann aus Monosulfid (z. B. Na_2S), Polysulfid (Na_2S_x), Hydroxisulfid (Na_2SHOH) und Hydrosulfid ($NaSH$) herrühren.

3. Polysulfidschwefel. Bei der unter 2. vorgenommenen Destillation scheidet sich der Polysulfidschwefel in fein vertheiltem Zustande ab und kann durch Ausziehen des Kolbeninhaltes mit Schwefelkohlenstoff bestimmt werden (siehe 1.).

In Gegenwart von Sulfiten kann ein Theil des Polysulfidschwefels das Sulfit in Thiosulfat umgewandelt haben. In diesem Falle würde man also zu wenig Polysulfidschwefel finden.

4. Schwefeleisen. Der Rückstand von 3. wird mit Jod oxydirt. Die Menge des verbrauchten Jods ist gleichgültig, und ein Ueberschuss schadet nichts. Das Schwefeleisen wird hierdurch unter Abscheidung von Schwefel oxydirt, und der ausgeschiedene Schwefel wird durch Schwefelkohlenstoff ausgezogen und gewogen (siehe 1.).

Aus der Menge des Schwefels berechnet man das Schwefeleisen:

$$2FeS + 3H_2O + 6J = Fe_2O_3 + 2S + 6HJ.$$

5. Thiosulfat. In dem Reste von 4. oder, wegen der unter 3. erwähnten Umsetzung von Sulfit und Polysulfid, besser in frischer Substanz, nachdem man dieselbe mit Jod oxydirt hat, bestimmt man das Thiosulfat durch Reduction mit Aluminium und Salzsäure nach d) bezw. c).

6. Sulfit. Wie schon mehrfach erwähnt, kann in einer Lösung, welche Polysulfide enthält, Sulfit nicht existiren, weil letzteres sich mit dem Schwefel der Polysulfide zu Thiosulfat verbunden haben würde:

$$Na_2SO_3 + S = Na_2S_2O_3.$$

In fester Substanz kann dagegen freier Schwefel neben Sulfit vorkommen. Man fügt überschüssiges Quecksilberchlorid hinzu, wodurch alle Schwefelverbindungen mit Ausnahme des Sulfits zerlegt werden. Letzteres wird nach e) bestimmt.

Technische Analyse der Mond'schen Schwefellaugen nach Mond und Lunge.

Die zum Zweck der Schwefelregeneration aus den Rückständen der Leblanc'schen Sodafabrikation erhaltenen gelben Schwefellaugen enthalten hauptsächlich Calciumthiosulfat, Calciumpolysulfide und Calciumhydrosulfid. Für die laufenden Untersuchungen genügt es anzunehmen, dass von den Polysulfiden nur das Disulfid, CaS_2, vorhanden ist, da die Laugen nur sehr kleine Mengen Schwefel mehr enthalten, als dieser Formel entspricht, so dass es sich also praktisch um die Bestimmung von CaS_2O_3, CaS_2 und $Ca(HS)_2$ handelt.

Der Zweck der Analyse ist, festzustellen, ob das Mengenverhältniss zwischen Thiosulfat und Polysulfid bezw. Hydrosulfid sich möglichst demjenigen nähert, welches beim Zersetzen der Lauge mit Salzsäure die grösste Ausbeute an gefälltem Schwefel liefert.

Bestimmung des Gesammtschwefels und der drei genannten Schwefelverbindungen. Beim Titriren einer Probe der Lauge mit Jod finden folgende Reactionen statt:

$$2(CaS_2O_3) + 2J = CaS_4O_6 + CaJ_2 \quad \ldots \quad (I)$$

$$CaS_2 + 2J = CaJ_2 + S_2 \quad \ldots \quad (II)$$

$$Ca(HS)_2 + 4J = CaJ_2 + S_2 + 2HJ \quad \ldots \quad (III)$$

Scheidet man aus einer zweiten Probe das Sulfid und Hydrosulfid mittelst Zinklösung ab und titrirt das Filtrat mit Jodlösung, so erfährt man die Menge des Thiosulfats (I).

Wie Gleichung (III) zeigt, erlangt die Lösung bei der ersten Titration infolge des Gehalts an Hydrosulfid durch Bildung von Jodwasserstoff saure Reaction. Misst man nun die Menge des letzteren

durch Titration mit Natronlauge, so lässt sich hieraus die Menge des Hydrosulfids berechnen:

$$2\,HJ + 2\,NaOH = 2\,NaJ + 2\,H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IV)$$

Die drei Bestimmungen werden in folgender Weise ausgeführt:

1. 6,4 ccm Lauge werden nach Hinzufügen von Natriumacetat mit überschüssiger Lösung von Zinksulfat versetzt, das Ganze auf 200 ccm verdünnt und 100 ccm durch ein trockenes Filter abfiltrirt. Das Filtrat titrirt man auf Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung und bezeichnet das verbrauchte Volumen derselben mit x.

2. Man verdünnt 3,2 ccm Lauge auf 100 ccm, fügt Stärke hinzu, titrirt mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung und bezeichnet das verbrauchte Volumen mit y.

3. Die hierbei erhaltene blaue Lösung entfärbt man mit einem Tropfen Natriumthiosulfat, versetzt mit Lackmustinctur, titrirt mit $\frac{n}{10}$-Natronlauge und bezeichnet das verbrauchte Volumen der letzteren mit z.

Mit Hülfe dieser drei Bestimmungen berechnet man nun die Gesammtschwefelmenge S_{tot} in 3,2 ccm Lauge wie folgt.

Das bei der Gesammtschwefeltitration 2. verbrauchte Volumen Jodlösung denkt man sich zusammengesetzt aus $y = m + n + o$, wovon m die bei der Reaction (I), n die bei der Reaction (II) und o die bei (III) verbrauchten Cubikcentimeter bedeuten.

Da bei der Reaction (I) 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung $2 . 0,0032$ g S anzeigt, so entsprechen m ccm Jodlösung $0,0064\,m$ g S.

Bei der Reaction (II) zeigt 1 ccm Jodlösung 0,0032 g S an, somit entsprechen n ccm Jodlösung $0,0032\,n$ g S.

Bei der Reaction (III) zeigt 1 ccm Jodlösung 0,0016 g S an, somit entsprechen o ccm Jodlösung $0,0016\,o$ g S. Es ist also:

$$S_{tot} = \underset{CaS_2O_3}{0,0064\,m} + \underset{CaS_2}{0,0032\,n} + \underset{Ca(HS)_2}{0,0016\,o} \quad . \quad . \quad . \quad (V)$$

Die Werthe m, n und o müssen nun durch x, y, z ausgedrückt werden.

Aus der Titration 1. folgt ohne weiteres $m = x$.

Nach der Reaction (IV) entspricht $1\,NaOH = 1\,HJ$, und da nach (III) $1\,HJ = 1\,S$, so entspricht $1\,NaOH = 1\,S$ oder 1 ccm $\frac{n}{10}$-NaOH $= 0,0032$ g S, somit entsprechen die bei der Titration 3. verbrauchten z ccm $\frac{n}{10}$-NaOH $= 0,0032\,z$ g S. Dieselbe Schwefelmenge, durch

o ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung ausgedrückt, ist nach dem Vorhergehenden gleich 0,0016 o g S, so dass aus der Gleichung 0,0032 z = 0,0016 o folgt:

$$o = 2z.$$

Es bleibt noch n auszudrücken durch x, y, z:

Durch Einsetzung der gefundenen Werthe für m und o in $y = m + n + o$ ergiebt sich

$$y = x + n + 2z, \quad \text{woraus} \quad n = y - x - 2z.$$

Setzt man nun diese Werthe für m, n und o in Gleichung (V) ein, so ist

$$S_{tot} = \overset{CaS_2O_3}{0{,}0064\,x} + \overset{CaS_2}{0{,}0032\,(y - x - 2z)} + \overset{Ca(HS)_2}{0{,}0032\,z},$$

oder die Gesammtmenge Schwefel in 3,2 ccm Lauge ist

$$S_{tot} = 0{,}0032\,(x + y - z)\text{ g}.$$

Der Gehalt im Liter Lauge ergiebt sich aus der Proportion:

$$3{,}2 : 0{,}0032\,(x + y - z) = 1000 : x_1,$$

woraus x_1 oder der Schwefelgehalt im Liter gleich $(x + y - z)$ g.

Bestimmung des ausfällbaren Schwefels.

Um von dem vorhandenen Schwefel die möglichst grosse Ausbeute durch Ausfällen mit Salzsäure gewinnen zu können, müssen die drei oben genannten Schwefelverbindungen in richtigem Mengenverhältniss vorhanden sein.

Bei der Zersetzung der Schwefellauge mit Salzsäure finden folgende Reactionen statt:

$$CaS_2O_3 + 2\,CaS_2 + 6\,HCl = 3\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 6\,S \quad .\ . \quad (VI)$$
$$CaS_2O_3 + Ca(HS)_2 + 4\,HCl = 2\,CaCl_2 + 3\,H_2O + 4\,S \quad .\ . \quad (VII)$$

Das in diesen Gleichungen bestehende Verhältniss des Thiosulfats zum Calciumdisulfid (1 : 2) bezw. zum Hydrosulfid (1 : 1) ist also das günstigste, weil dabei aller Schwefel als solcher abgeschieden wird.

Ist die Oxydation durch zu langes Einblasen von Luft zu weit gegangen, hat sich also mehr CaS_2O_3 gebildet, als den obigen Verhältnissen entspricht, so zersetzt sich das überschüssige Thiosulfat nach dem Schema:

$$CaS_2O_3 + 2\,HCl = CaCl_2 + H_2O + S + SO_2 \quad .\ . \quad (VIII)$$

es geht also ein Theil Schwefel in Form von Schwefeldioxyd verloren.

Umgekehrt, wurde die Oxydation nicht weit genug getrieben, enthält die Lauge also überschüssiges Disulfid oder Hydrosulfid, so zersetzen sich diese mit Salzsäure nach folgenden Gleichungen:

$$CaS_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + S + H_2S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (IX)$$

$$Ca(HS)_2 + 2\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2S \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (X)$$

es findet also Schwefelverlust durch Entweichen von Schwefelwasserstoff statt.

Das Ergebniss der obigen Titrationen giebt nun Aufschluss über die Zusammensetzung der Lauge.

Wäre die Lauge genau nach dem im Schema (VI) enthaltenen Verhältniss ($CaS_2O_3 + 2\,CaS_2$) zusammengesetzt, so würde das bei der Titration des Gesammtschwefels 2. (S. 275) verbrauchte Volumen Jodlösung das Fünffache von dem sein, welches bei der Titration des Thiosulfats 1. (S. 275) verbraucht wird, wie sich aus den Gleichungen (I) und (II) ergiebt:

1 CaS_2O_3	erfordert	1 J
2 CaS_2	erfordern	4 J
Im Ganzen		5 J

Wäre die Lauge genau nach dem Schema (VII) zusammengesetzt [$CaS_2O_3 + Ca(HS)_2$], so wäre der Gesammtjodverbrauch ebenfalls das Fünffache des für die Thiosulfatbestimmung verbrauchten, wie sich aus den Gleichungen (I) und (IV) ergiebt:

1 CaS_2O_3	erfordert	1 J
1 $Ca(HS)_2$	„	4 J
Im Ganzen		5 J

Wird also gefunden $5x = y$, so hat die Lauge die günstigste Zusammensetzung. Wenn aber $5x > y$, so ist ein Ueberschuss von CaS_2O_3 vorhanden, und es geht Schwefel in Form von Schwefeldioxyd verloren (VIII).

Wenn $5x < y$, so ist zu wenig CaS_2O_3, also ein Ueberschuss von Disulfid oder Hydrosulfid vorhanden, und es geht Schwefel in Form von Schwefelwasserstoff verloren (IX und X).

Man kann nun mit Hülfe der Titrirresultate auch den Verlust in den beiden Fällen bestimmen.

1. Fall. $5x > y$, d. h. CaS_2O_3 ist im Ueberschuss.

Denkt man sich das Jodvolumen x (welches bei der Titrirung des CaS_2O_3 verbraucht wurde) in zwei Theile a und b zerlegt, so dass $x = a + b$, und entspricht a derjenigen Menge CaS_2O_3, welche bei der Zersetzung nach (VI) oder (VII) ohne Schwefelverlust zersetzt wurde, so entspricht das Volumen b dem Ueberschuss an CaS_2O_3, welcher also nach (VIII) unter Schwefelverlust zerfällt.

Man hat dann die Gleichungen $x = a + b$ und $5a + b = y$; aus letzterer folgt $b = y - 5a$, und aus dieser und der ersteren ($a = x - b$) ergiebt sich $b = \frac{5x - y}{4}$.

Nach (I) entspricht nun 1 J 2 S in Form von CaS_2O_3. Nach (VIII) aber geht nur die Hälfte von diesem Schwefel als SO_2 verloren

(während die andere Hälfte gewonnen wird). 1 J entspricht also 1 S (verloren); also b Jod entsprechen $\frac{5x - y}{4}$ verlorenem S.

Somit ist die Menge des gewonnenen Schwefels

$$S = (x + y - z) - \frac{5x - y}{4}.$$

2. Fall. $5x < y$, d. h. CaS_2 oder $Ca(HS)_2$ ist im Ueberschuss. Aehnlich wie vorhin zerlegt man y in $a + b$, so dass $y = a + b$ und $5x = a$. Es bedeutet dann b wieder das Volumen Jod, welches dem Ueberschuss von CaS_2 oder $Ca(HS)_2$ entspricht. Aus den beiden Gleichungen ergiebt sich $b = y - 5x$.

Nimmt man zunächst an, der Ueberschuss bestände nur aus CaS_2, so folgt aus (II): 1 J entspricht 1 S (als CaS_2). Nach (IX) geht aber nur die Hälfte von diesem Schwefel als H_2S verloren (die andere Hälfte wird gewonnen).

1 J entspricht also $^1/_2$ S (verloren); also b Jod entsprechen $\frac{y - 5x}{2}$ verlorenem S.

Nimmt man an, der Ueberschuss bestände nur aus $Ca(HS)_2$, so folgt aus (III): 1 J entspricht $^1/_2$ S [als $Ca(HS)_2$].

Dieser Schwefel geht aber nach (X) ganz verloren als H_2S. 1 J entspricht also $^1/_2$ S (verloren), also b Jod entsprechen auch in diesem Falle $\frac{y - 5x}{2}$ verlorenem S.

Die Menge des wirklich gefällten Schwefels ist also ausgedrückt durch

$$S = (x + y - z) - \frac{y - 5x}{2}.$$

Hydroschweflige Säure und ihre Salze.

Die von Schützenberger[1]) entdeckte hydroschweflige Säure entsteht, an Natrium gebunden, $Na_2S_2O_4$ [2]), wenn man eine Lösung von saurem schwefligsaurem Natrium mit Zink in Berührung bringt (siehe S. 36):

$$4\,NaHSO_3 + Zn = Na_2S_2O_4 + ZnSO_3 + Na_2SO_3 + 2\,H_2O.$$

Wie das Schema zeigt, bildet sich gleichzeitig auch Zinksulfit und Natriumsulfit, und wenn die angewandte Lösung concentrirt war, so scheidet sich ein Doppelsalz aus Natriumsulfit und basischem Zinksulfit von der Formel $2\,ZnSO_3 + ZnO + Na_2SO_3$ aus, während Natriumhydrosulfit in Lösung bleibt.

---

[1]) Ann. de Chim. et de Phys. [4] 20, 351 (1870). — [2]) Obige Formel stellt die Ansicht von A. Bernthsen über die Constitution des Salzes dar. Nach Schützenberger ist dieselbe $NaHSO_2$.

Es ist bis jetzt noch nicht gelungen, die hydroschweflige Säure zu isoliren.

Die Gegenwart der Salze, von denen bisher nur das Natriumsalz von Interesse ist, erkennt man an der stark reducirenden Eigenschaft der Lösung. Aus Silber- und Quecksilbersalzen werden die Metalle abgeschieden. Pflanzenfarben, wie Lackmus und Indigolösung, werden gebleicht; die Farben kehren aber an der Luft wieder, ein Beweis dafür, dass die Wirkung auf einer Desoxydation beruht.

Das hydroschwefligsaure Natrium geht unter Einwirkung von Sauerstoff und Wasser wieder in saures schwefligsaures Natrium über, nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + O + H_2O = 2\,NaHSO_3.$$

In alkalischen Lösungen zerfällt das Salz bei längerem Aufbewahren in Natriumthiosulfat und Natriumsulfit:

$$2\,Na_2S_2O_4 + 2\,NaOH = Na_2S_2O_3 + 2\,Na_2SO_3 + H_2O.$$

Die Gehaltsbestimmung einer Lösung von hydroschwefligsaurem Natrium gründet sich auf die Ermittelung ihres Reductionswerthes.

Nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,NaOH = 2\,Na_2SO_3 + H_2$$

liefert 1 Mol. des Salzes zwei Atome Wasserstoff, welcher bei der Einwirkung auf eine bekannte Menge eines reducirbaren Körpers diesem ein Atom Sauerstoff entzieht. Man benutzt hierzu eine ammoniakalische Lösung von Kupfersulfat von bestimmtem Gehalt, welche nach der Gleichung:

$$Na_2S_2O_4 + 2\,CuO + 2\,H_3N + H_2O = Na_2SO_3 + (NH_4)_2SO_3 + Cu_2O$$

unter Abscheidung von Kupferoxydul reducirt wird. Das Ende der Reaction wird durch die Entfärbung der blauen Lösung, unter Umständen auf Zusatz von Indigolösung erkannt. Das Verfahren wurde S. 36 ausführlich beschrieben.

Unter Benutzung der S. 36 erwähnten Kupferlösung, von welcher 10 ccm = 0,001429 g Sauerstoff, ergiebt sich der Titer derselben durch folgende Rechnung:

Aus dem Schema S. 36 ergiebt sich die Proportion:

$$\begin{array}{ccc} O & & Na_2S_2O_4 \\ 15{,}88 & : & 150{,}06 = 0{,}001429 : x, \end{array}$$

woraus $x = 0{,}0135$, d. h. 10 ccm der ammoniakalischen Kupferlösung entsprechen 0,0135 g $Na_2S_2O_4$. Wenn es sich um die Titration concentrirter Lösungen von hydroschwefligsaurem Natrium handelt, so kann man eine concentrirtere Kupferlösung anwenden. Da ferner in diesem Falle nicht dieselbe Genauigkeit erfordert wird, wie bei der Sauerstoffbestimmung, so kann man die Lösung des Salzes aus der Bürette, ohne Anwendung von Wasserstoff, direct in ein in einen

Erlenmeyer-Kolben abgemessenes Volumen der Kupferlösung bis zur Entfärbung einfliessen lassen.

Schwefelsäure und Sulfate.

Schwefelsäure und lösliche Sulfate werden an der Fällung von Baryumsulfat erkannt, welche durch Chlorbaryum in der mit Salzsäure angesäuerten Lösung entsteht. Beim qualitativen Nachweis, wo es sich meist nicht um das Abfiltriren des Niederschlages handelt, fügt man die ganze Menge des Reagens im Ueberschuss auf einmal hinzu, wodurch der Niederschlag sich in sehr fein vertheilter Form abscheidet, welche für die Erkennung geringer Mengen am geeignetsten ist. Bei der quantitativen Bestimmung dagegen setzt man das Chlorbaryum tropfenweise zur heissen Flüssigkeit und erzielt dadurch einen mehr körnigen, filtrirbaren Niederschlag. Zum Nachweis von Spuren lässt man die mit Chlorbaryum versetzten Lösungen längere Zeit an einem warmen Orte stehen, wobei der Niederschlag sich zu Boden setzt. Bei Anwesenheit einer genügenden Menge Salzsäure ist die Entstehung eines Niederschlages fast immer entscheidend. Baryumselenat, welches in Salzsäure ebenfalls fast unlöslich ist, lässt sich vom Baryumsulfat leicht dadurch unterscheiden, dass der Niederschlag sich durch Kochen mit concentrirter Salzsäure unter Chlorentwicklung auflöst und dass aus der entstandenen Lösung von seleniger Säure schweflige Säure rothes Selen niederschlägt (vergl. Bd. I. S. 187).

In Lösungen, welche concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure enthalten, kann sich auf Zusatz von Chlorbaryum letzteres bezw. Baryumnitrat abscheiden, da die genannten Salze in den concentrirten Säuren unlöslich sind. Die Niederschläge lösen sich indess, wenn man die Lösung genügend mit Wasser verdünnt, weshalb es Regel ist, die Schwefelsäurereaction überhaupt nur in verdünnter Lösung anzustellen. Zum Nachweis von Spuren von Schwefelsäure in Salzsäure oder Salpetersäure verdampft man die Säure im Wasserbade fast ganz, nimmt den aus wenigen Tropfen bestehenden Rest in Wasser auf und prüft diese Lösung mit Chlorbaryum.

Um die Schwefelsäure in Sulfaten, welche in Wasser und Säuren unlöslich sind, nachzuweisen, schmelzt man dieselben mit Natrium-Kaliumcarbonat, laugt die Schmelze mit Wasser aus und erkennt die Schwefelsäure im Filtrate, in welchem sie als Alkalisulfat enthalten ist, in gewöhnlicher Weise.

Sulfate geben mit Soda auf der Kohle, in der reducirenden Löthrohrflamme geschmolzen, Schwefelnatrium (Heparprobe), welches am Geruch nach Schwefelwasserstoff, den dasselbe beim Uebergiessen mit Salzsäure entwickelt, oder aus dem schwarzen Fleck, den es beim Anfeuchten mit Wasser auf metallischem Silber erzeugt, oder auch

nach S. 219 erkannt werden kann. Die Heparreaction ist indess allen Schwefelverbindungen gemeinsam (vergl. S. 219).

Beim Nachweis von Sulfat neben Sulfid, Sulfit oder Thiosulfat muss die Zersetzung dieser Verbindungen bei Luftabschluss geschehen, um eine Bildung von Schwefelsäure, infolge Oxydation des Schwefelwasserstoffs oder der schwefligen Säure zu verhüten. Man verfährt nach S. 263.

Nachweis von freier Schwefelsäure neben gebundener.

Derselbe wird in der Regel auf die Weise geführt, dass man die Flüssigkeit auf Zusatz von wenig Rohrzucker in einem Porcellanschälchen im Wasserbade zur Trockne verdampft. Der Rohrzucker wird dabei durch die freie Schwefelsäure verkohlt, was sich durch Schwarzfärbung des Rückstandes zu erkennen giebt. Die meisten anderen freien Säuren zersetzen den Rohrzucker nicht in dieser Weise. Concentrirte Phosphorsäure dagegen giebt die gleiche Reaction; man kann in genannter Weise daher nicht verfahren, um z. B. freie Schwefelsäure in der Phosphorsäure des Handels nachzuweisen.

Gewichtsanalytische Bestimmung der freien Schwefelsäure.

Eine sehr genaue, indess selten anwendbare Methode besteht darin, ein gemessenes Volumen der Säure zu einer gewogenen Menge von Bleioxyd zu fügen, das Ganze zu trocknen, zu glühen und aus der Gewichtszunahme den Gehalt an Schwefeltrioxyd zu berechnen:

$$PbO + H_2SO_4 = PbSO_4 + H_2O.$$

Zur Ausführung bringt man in einen Porcellantiegel eine zur Bindung der Schwefelsäure mehr als hinreichende Menge von fein gepulvertem Bleioxyd, glüht schwach und wägt. Alsdann giesst man ein gemessenes Volumen der Säure hinzu, verdampft zur Trockne, spritzt etwa an der Innenwand des Tiegels haftende Säure mit wenig Wasser zur Masse, verdampft, glüht schwach und wägt.

Wie sich aus dem Princip der Methode ergiebt, ist dieselbe nur auf ganz reine Säure anwendbar, kann aber in diesem Falle zur Titerstellung der Schwefelsäure benutzt werden.

Die Bestimmung der Schwefelsäure in Form von Baryumsulfat ist dieselbe, wie die der Sulfate (s. weiter unten); sie wird zur Untersuchung der freien Säure selten benutzt, zuweilen indess als Controlbestimmung.

Maassanalytische Bestimmung der freien Schwefelsäure.

Zur Titration der Schwefelsäure bedient man sich der Normalkali- oder -natronlauge unter Zusatz von Lackmus oder besser Methylorange als Indicator.

Herstellung der Normallauge. Ob Kalilauge geeigneter ist als Natronlauge, darüber sind die Ansichten getheilt. Gewöhnlich wird zu gunsten der Kalilauge der Umstand angeführt, dass dieselbe beim Aufbewahren das Glas weniger angreife als Natronlauge. Es hängt diese Einwirkung aber auch von der Natur des Glases ab. Lunge empfiehlt für die Zwecke des technischen Laboratoriums die Natronlauge, weil sehr reines Aetznatron im Handel leicht zu haben ist; die reinsten aus Ammoniaksoda bereiteten Sorten genügen für den besagten Zweck, und man braucht nicht das theure, aus metallischem Natrium dargestellte Product zu nehmen. Die geringen Verunreinigungen des ersteren schaden nicht, und carbonathaltig sind beide Präparate. Letzterer Umstand kommt bei Verwendung von Methylorange nicht in betracht.

Man löst etwa 50 g der durchsichtigen Stücke in Wasser und bringt die Lösung bei 15° auf 1 Liter. Von chemisch reinem Aetznatron wären nach der Gleichung

$$\underset{39,76}{NaOH} + HCl = NaCl + H_2O$$

genau 39,76 g erforderlich, um 1 Liter Normallauge darzustellen (vergl. Bd. I, S. 877 ff.). Die vorhin bereitete Lösung ist also zu stark. Man stellt zunächst ihren genauen Gehalt fest, indem man 50 ccm mit einigen Tropfen Methylorange[1]) versetzt und zu der kalten Lauge Normalsäure (Bd. I, S. 880) bis zum Auftreten einer schwachen Rosafärbung zufliessen lässt. Wurden *n* ccm Säure verbraucht, so stellt man die Proportion auf:

$$\underset{n}{\overset{\text{ccm}}{\text{Säure}}} : \underset{50}{\overset{\text{ccm}}{\text{Lauge}}} = 1000 : x,$$

woraus $x = \frac{50000}{n}$, d. h. $\frac{50000}{n}$ ccm der starken Lösung sind auf 1000 ccm zu verdünnen, um 1 Liter Normallauge zu geben. Der Titer muss durch eine neue Titration controlirt und eventuell corrigirt werden (vergl. Bd. I, S. 883). Normalnatronlauge enthält also genau 39,76 g NaOH.

Benutzt man anstatt Methylorange als Indicator Lackmustinctur, so muss die zu titrirende Flüssigkeit nach Auftreten der violetten, von nie fehlender Kohlensäure herrührenden Färbung zum Kochen erhitzt und der Zusatz von Säure und das Kochen so oft wiederholt werden, bis die Farbe bleibend zwiebelroth erscheint. Die Anwendung von Methylorange hat den Vorzug, dass in kalter Lösung titrirt werden kann, dass also auch kein Angriff der Lösung auf das Porcellan stattfindet. Beim Kochen der mit Lackmus versetzten Lösung kann das Porcellan, so lange die Lösung noch alkalisch ist, angegriffen werden,

[1]) 1 g Methylorange wird in 1 Liter Wasser gelöst. Zwei Tropfen der Lösung genügen meist, um 50 ccm der Alkalilauge schwach gelb zu färben.

wodurch der Alkaligehalt erhöht wird. Der Vorzug des Methylloranges vor dem Lackmus beruht darauf, dass ersteres durch freie oder halbgebundene Kohlensäure nicht gefärbt wird, während die blaue Färbung des Lackmus dadurch in Violett verwandelt wird. Das Erscheinen der nelkenrothen Färbung zeigt daher ein Vorwalten der Normalsäure scharf an.

Titration der Schwefelsäure. Man wägt, wenn man den Gehalt der Säure annähernd, z. B. durch das specifische Gewicht kennt, so viel derselben ab, dass man weniger als 50 ccm Normallauge verbraucht. Von concentrirter Säure würde man also nicht mehr als 2 g abwägen. Hat man das specifische Gewicht genau bestimmt, so kann man die Probe auch abmessen, was indess bei concentrirter Säure, ihrer öligen Beschaffenheit wegen, weniger rathsam ist. Nachdem man die Probe in etwa 50 ccm Wasser hat laufen lassen, röthet man schwach mit Methylorange und titrirt mit der Normallauge, bis die rothe Färbung in schwaches Gelb umschlägt. Jeder Cubikcentimeter Normallauge entspricht 0,04868 g H_2SO_4, woraus sich der Procentgehalt leicht berechnen lässt.

Salpetrige Säure, welche das Methylorange zerstört, ist in der gewöhnlichen Säure meist nicht in störender Menge enthalten.

Specielle Methoden.

Untersuchung der Schwefelsäure des Handels nach G. Lunge[1]). Die gewöhnliche Schwefelsäure kann als Verunreinigungen enthalten: Natrium, Ammonium, Calcium, Aluminium, Eisen, Blei (Zink, Kupfer), Arsen, Selen, Thallium, Titan, Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, schweflige Säure, Salzsäure, Flusssäure.

Ob gasförmige Verbindungen überhaupt vorhanden sind, also schweflige Säure und Stickstoffoxyde, erkennt man nach Warington, indem man 2 kg der Säure in einer zur Hälfte damit angefüllten Flasche heftig schüttelt und die überstehende Luft mit Jodstärkepapier auf schweflige Säure (bezw. Schwefelwasserstoff), mit Jodkaliumstärkepapier auf Stickstoffoxyde prüft. Schweflige Säure in grossem Ueberschuss entfärbt das durch Stickstoffoxyde gebläute Papier. Neben Stickstoffoxyden kann schweflige Säure nur spurenweise vorhanden sein.

Die übrigen qualitativen Reactionen werden in der Säure selbst, eventuell nach dem Verdünnen mit Wasser, angestellt.

Schweflige Säure wird am sichersten durch Eintragen von Zink in die verdünnte Säure an der Bildung von Schwefelwasserstoff erkannt (vergl. S. 236). Kommt dieselbe in bestimmbarer Menge vor,

---

[1]) Chem.-techn. Unt.-Meth. I, S. 315 (1899) und Taschenbuch f. Sodafabrikation, S. 170 (1900).

was, wie oben bemerkt, nur in Abwesenheit von Stickstoffoxyden möglich ist, so titrirt man mit Jodlösung (s. S. 238).

Bei dem Nachweis und der Bestimmung der Oxyde des Stickstoffs ist zu unterscheiden, ob die Untersuchung sich auf den Gesammtgehalt an diesen Oxyden oder auf einzelne derselben erstrecken soll. Man kann nach Lunge annehmen, dass die Schwefelsäure, abgesehen von höchst geringen Mengen von Stickstoffoxyd (welches neben Salpetersäure darin überhaupt nicht vorkommen kann) nur Stickstofftrioxyd, N_2O_3, und Salpetersäure enthält. Stickstoffperoxyd, N_2O_4, wird bei Berührung mit Schwefelsäure in Trioxyd und Salpetersäure gespalten.

Ueberschichtet man eine Probe der Schwefelsäure mit einer concentrirten Lösung von Eisenvitriol, so giebt sich die Gegenwart von Stickstoffsäuren (oder von Stickstoffoxyd) an der Entstehung einer gelben bis braunen Zone oder, bei grösserem Gehalt, an der Braunfärbung der ganzen Eisenlösung zu erkennen. Stickstoffsäuren überhaupt, also Salpetersäure und salpetrige Säure, werden ferner durch Diphenylamin erkannt, welches mit beiden Oxydationsstufen eine blaue Färbung giebt (s. weiter unten).

Salpetrige Säure bezw. Stickstofftrioxyd kann neben Salpetersäure erkannt werden durch die Bläuung von Jodkaliumstärke und durch das Griess'sche Reagens (s. weiter unten). Diese Reagentien wirken nicht auf Salpetersäure.

Salpetersäure kann neben salpetriger Säure nur durch Brucin nachgewiesen werden (s. weiter unten).

Die als Reagens auf Stickstoffsäuren überhaupt benutzte Lösung von Diphenylamin wird dargestellt, indem man 1 Thl. dieser Substanz in 100 Thln. reiner Schwefelsäure [1]) auflöst. Die Lösung hält sich in gut verschlossenen Flaschen lange Zeit; sobald sie sich aber zu bräunen beginnt, wird sie weniger empfindlich. Ist die zu untersuchende Säure concentrirter als das Reagens, so giesst man letzteres vorsichtig auf die Oberfläche der in einem Reagircylinder oder Kelchglase befindlichen Säure (etwa 2 ccm). Bei verdünnterer Säure verfährt man umgekehrt. Die Reaction besteht im Auftreten einer schön blau gefärbten Zone an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten. Die Reaction tritt noch in 1 ccm einer Säure ein, welche im Liter $^1/_{20}$ mg Stickstoff, sei es als Salpetersäure oder als salpetrige Säure, enthält. Es ist indess zu beachten, dass, ebenso wie die Stickstoffsäuren, sämmtliche Oxydationsmittel das Diphenylamin bläuen, also Chlorate,

[1]) Zur Zerstörung von etwa vorhandenen Stickstoffsäuren kocht man die Schwefelsäure mit ganz wenig Ammoniumsulfat und verdünnt sie mit etwa $^1/_{10}$ Volumen Wasser. Es gelingt indess selbst nach stundenlangem Kochen nicht, eine Schwefelsäure gänzlich von Stickstoffsäuren zu befreien, so dass das Reagens einen schwach grünlichen Schein besitzt, welcher übrigens die Erkennung der blauen Zone nicht stört.

Jodate, Eisenchlorid, Ferrisulfat, Kaliumchlorat. Ebenso giebt das häufig in roher Schwefelsäure vorkommende Selen (s. weiter unten) dieselbe Reaction. Ist Selen vorhanden, so erkennt man grössere Mengen von Stickstoffsäuren durch Entfärben von Indigolösung (s. weiter unten), die geringsten Spuren durch Rothfärbung mit Brucinsulfat (s. weiter unten).

Zu quantitativer (colorimetrischer) Bestimmung ist das Diphenylamin nach Lunge nicht geeignet[1]).

Die Indigoprobe auf Stickstoffsäuren wird nach Krauch[2]) in der Weise angestellt, dass man einen Tropfen einer mit dem zehnfachen Volumen Wasser verdünnten Indigolösung zu 100 g der Säure mischt und alsdann 100 ccm Wasser hinzufügt; auch nach längerem Stehen darf bei acid. sulfuric. puriss. keine Entfärbung eintreten. Von gewöhnlicher Schwefelsäure erwärmt man einige Cubikcentimeter mit einem Tropfen Indigolösung und beobachtet, ob Entfärbung eintritt. Zur colorimetrischen Bestimmung ist die Reaction ebenfalls nicht zu gebrauchen.

Wie der Gesammtgehalt an Stickstoffsäuren bestimmt wird, siehe weiter unten.

Prüfung auf salpetrige Säure. Die Reaction mit Jodkaliumstärke oder besser Zinkjodidstärke zeigt nur salpetrige Säure an (S. 95). Man muss die Schwefelsäure vorher verdünnen.

Griess hat zwei Reagentien angegeben, welche salpetrige Säure, aber nicht Salpetersäure anzeigen.

Das erste, Metaphenylendiamin oder Metadiamidobenzol, giebt eine Gelbfärbung (s. S. 95).

Das zweite, α-Naphtylamin-Sulfanilsäure (S. 95), welches eine Rothfärbung mit salpetriger Säure (nicht mit Salpetersäure) erzeugt und welches noch viel empfindlicher ist als das erste, wird als das eigentliche „Griess'sche Reagens", oder nach der unten angegebenen Modification von Lunge einfach als „Reagens" bezeichnet.

Die bei der ursprünglichen Bereitung angewandte Salzsäure wurde durch Ilosvay durch Essigsäure ersetzt, wodurch die Zeit der Reaction bedeutend abgekürzt und die Färbung intensiver gemacht wird. Lunge hat dies bestätigt und eine weitere Modification dadurch angebracht, dass er die beiden Lösungen nicht getrennt aufbewahrt, sondern sofort zusammenmischt. Es hat dies den Vortheil, dass sich eine Verunreinigung mit salpetriger Säure aus der Luft sofort durch Röthung des Reagens anzeigt; die Lösung kann durch Schütteln mit Zinkstaub und Filtriren wieder entfärbt werden. Die Vorschriften lauten übrigens verschieden. Für den qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure giebt Lunge[3]) die S. 95 angeführte Bereitungsweise an, mit dem

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 346. — [2]) Krauch, Die Prüfung der chemischen Reagentien. — [3]) Chem.-techn. Unt.-Meth. I, S. 317 (1899).

Unterschiede, dass er vor dem Zusammenmischen zu der decantirten Naphtylaminlösung noch 150 ccm verdünnte Essigsäure fügt. Die Anwendung des Reagens zum qualitativen Nachweis der salpetrigen Säure wurde S. 96 beschrieben.

Bestimmung grösserer Mengen von salpetriger Säure in der Schwefelsäure. Die salpetrige Säure kommt in der Schwefelsäure nicht im freien Zustande, sondern als Nitrosylschwefelsäure, $SO_2 . OH . ONO$ (Zusammensetzung der Kammerkrystalle), vor. In grösseren Mengen ist sie in der fertigen Säure nicht, wohl aber in der aus dem Gay-Lussac-Thurm stammenden Säure, der sogenannten Nitrose, enthalten, und ihre Bestimmung geschieht durch Titration mit Chamäleon nach dem von Lunge[1]) angegebenen Verfahren. Man lässt die Säure aus einer Glashahnbürette unter Umschütteln in eine abgemessene, mit der fünffachen Menge warmem Wasser (30 bis 40°) verdünnte $\frac{n}{2}$-Chamäleonlösung (15,698 g $KMnO_4$ im Liter) fliessen, bis die rothe Farbe eben verschwunden ist. Je nach dem Gehalt der Schwefelsäure an salpetriger Säure nimmt man mehr oder weniger Chamäleon. Von Wichtigkeit ist, die Säure in die Chamäleonlösung fliessen zu lassen, weil beim umgekehrten Verfahren leicht Verluste durch Entweichen von Stickoxyd ($3 N_2O_3 = 4 NO + N_2O_5$) stattfinden können. Bei der angegebenen Temperatur verläuft die Reaction schneller als in der Kälte, bei höherer scheidet sich vorübergehend Mangansuperoxyd aus.

Die Zersetzung verläuft nach dem Schema:

$$\underset{156,98}{4 KMnO_4} + \underset{5 N_2O_3 = 5 . 75,5}{10 HNO_2} + 6 H_2SO_4$$

$$= 2 K_2SO_4 + 4 MnSO_4 + 10 HNO_3 + 6 H_2O.$$

Es entspricht demnach 1 ccm $\frac{n}{2}$-$KMnO_4$

$$5/4\ 0,00755 = 0,00944 \text{ g } N_2O_3.$$

Colorimetrische Bestimmung kleiner Mengen von salpetriger Säure in der Schwefelsäure. S. 149 wurde die Methode von Preusse-Tiemann beschrieben, welche auf der Anwendung des Metaphenylendiamins beruht. Ein Nachtheil dieses Reagens besteht in der S. 95 erwähnten geringen Haltbarkeit seiner Lösungen, welche es nöthig macht, die Lösungen häufig auf Zusatz von Thierkohle zu kochen, um sie zu entfärben. G. Lunge und A. Lwoff[2]) benutzen daher das zweite von Griess angegebene Reagens α-Naphtylamin mit Sulfanilsäure. Dieses Reagens besitzt einige Eigenschaften, welche es für die quantitative Bestimmung nicht ohne weiteres geeignet er-

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1075 (1877). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 348.

scheinen lassen. Die Rothfärbung durch äusserst geringe Mengen von salpetriger Säure tritt nämlich erst nach einiger Zeit ein und wächst viele Stunden lang an Intensität. Die genannten Autoren fanden aber, dass die relative Stärke der Färbungen zweier Lösungen sich immer gleich bleibt, so dass man, unter sonst gleichen Versuchsbedingungen, den Vergleich zu jeder beliebigen Zeit anstellen kann.

Ein anderer Uebelstand scheint von vornherein in der Thatsache zu liegen, dass die Bildung des Azofarbstoffes, auf welchem die Reaction beruht, durch grössere Mengen von Mineralsäuren erschwert oder gar verhindert wird. Dieser Nachtheil wird beseitigt, indem man die Lösung des Reagens vor der Zugabe der Schwefelsäure mit so viel Natriumacetat versetzt, dass die Lösung in eine essigsaure umgewandelt wird. (Wässerige Lösungen können nach Zusatz des Reagens sofort oder doch nach einer Viertelstunde verglichen werden.) Endlich muss das Reagens in grossem Ueberschuss angewandt werden, damit die Farbentöne dem Gehalt an salpetriger Säure entsprechen. Die Menge des Reagens muss wenigstens das Hundertfache derjenigen betragen, welche theoretisch nöthig wäre, um die vorhandene salpetrige Säure in den Azofarbstoff umzuwandeln. Unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen genügt 1 ccm des Reagens.

Nach Lunge und Lwoff bereitet man das „Reagens" für den quantitativen Gebrauch wie folgt: 0,1 g reines (weisses) α-Naphtylamin wird durch viertelstündiges Kochen mit 100 ccm Wasser aufgelöst, dazu 5 ccm Eisessig oder die äquivalente Menge von schwächerer Essigsäure gesetzt, eine Lösung von 1 g Sulfanilsäure in 100 ccm Wasser zugefügt und die Mischung in einer gut verschlossenen Flasche aufbewahrt. Eine ganz schwache rosenrothe Färbung, die leicht eintritt, ist ohne Belang, da sie bei Anwendung von 1 ccm auf 50 ccm der Probe verschwindet; eine stärkere Färbung kann durch Schütteln mit Zinkstaub leicht beseitigt werden. 1 ccm des Reagens zeigt $^1/_{1000}$ mg Nitritstickstoff in 100 ccm Wasser nach 10 Minuten schon ganz deutlich an.

Als „Normallösung" von Nitritstickstoff benutzen die Genannten nicht eine Lösung von Natriumnitrit, welche sich sehr schnell verändert, sondern sie bringen die salpetrige Säure in den vollkommen stabilen Zustand von Nitrosylschwefelsäure: man löst 0,0492 g reines Natriumnitrit. $NaNO_2$ (= 0,010 g N), in 100 ccm Wasser, bringt hiervon 10 ccm mit reiner Schwefelsäure auf 100 ccm und hat alsdann eine Normallösung, von welcher 1 ccm $^1/_{100}$ mg Nitritstickstoff enthält.

Zur Ausführung des Versuches bringt man in jeden der Colorimetercylinder 1 ccm des „Reagens", 40 ccm Wasser und 5 g festes Natriumacetat (welches für sich mit dem Reagens auf Reinheit geprüft wurde); alsdann fügt man zu der einen Mischung 1 ccm der „Normallösung", zu der anderen 1 ccm der zu untersuchenden Säure und mischt sofort gut durch. Zum Mischen empfehlen sich Glasröhren, welche unten zu einer der Weite des Colorimetercylinders möglichst angepassten Kugel

aufgeblasen sind; bei drei- oder viermaliger Auf- und Abbewegung dieser Rührer ist die Mischung vollkommen, und der Farbenvergleich kann nach fünf Minuten geschehen. Erwärmen der Lösungen ist unzweckmässig.

Zur Vergleichung benutzt man Hehner'sche Cylinder (S. 109) oder ein Colorimeter oder einfach zwei kalibrirte Glascylinder von etwas mehr als 50 ccm Inhalt, in welchen man die Gleichheit des Farbentons durch Ausgiessen herstellt (vergl. Bd. I, Colorimeter und colorimetrische Bestimmungen).

Prüfung auf Salpetersäure. Lunge und Lwoff[1]) haben gezeigt, dass Salpetersäure sich durch Brucin allein, sowie auch neben salpetriger Säure nachweisen und bestimmen lässt. Das Reagens, welches aus einer Lösung von 0,2 g Brucin in 100 ccm reiner Schwefelsäure besteht, nimmt durch die geringsten Spuren Salpetersäure eine rosarothe Färbung an, welche bald in Gelb übergeht; salpetrige Säure giebt diese Reaction nicht, und man kann auf diese Weise die kleinsten Spuren von Salpetersäure neben einem grossen Ueberschuss von salpetriger Säure nachweisen, vorausgesetzt, dass genügend viel Schwefelsäure vorhanden ist (vergl. hierüber S. 97). Bezüglich der Abhängigkeit der Farbenreaction von der Menge der Schwefelsäure ist Folgendes zu merken. Vermischt man ein Volumen einer wässerigen Lösung, die ein wenig Kaliumnitrat enthält, mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure, so tritt auf Zusatz des Reagens keine Farbenreaction ein, dagegen augenblicklich bei Vermischung von 1 Vol. der wässerigen Lösung mit 3 Vol. concentrirter Schwefelsäure. Die Farbe ist gewöhnlich zuerst roth, geht dann in Orange und zuletzt, aber zuweilen nach langer Zeit, in ein grünliches Gelb über, welches Lunge als „Schwefelgelb" bezeichnet. Dieser letztere Farbenton nun ist beständig, und seine Intensität steht auch in quantitativer Beziehung zur vorhandenen Salpetersäure, und da derselbe durch Erwärmen der Probe auf 70 bis 80° in einer halben bis einer Minute hervorgebracht werden kann, so ist die colorimetrische Bestimmung der Salpetersäure auf dieses Schwefelgelb und nicht auf das anfängliche Roth gegründet worden.

Als Reagens dient die oben erwähnte schwefelsaure Brucinlösung. Die zur Herstellung derselben benutzte Schwefelsäure giebt, wenn sie von vornherein nicht gänzlich salpetersäurefrei war, auch nach stundenlangem Kochen mit Ammoniumsulfat (s. S. 284) noch eine schwache Färbung mit Brucin; dieselbe ist aber so unbedeutend, dass sie unter den Versuchsbedingungen (1 ccm Reagens auf 50 ccm Flüssigkeit) nicht in betracht kommt.

Es lässt sich mit 1 ccm Brucinlösung noch $^1/_{100}$ mg Salpetersäurestickstoff in 50 ccm einer Lösung, von welcher mindestens drei Viertel

---

[1]) Loc. cit. S. 347.

aus concentrirter Schwefelsäure bestehen muss (s. vorhin), deutlich nachweisen.

Zur Herstellung einer „Normallösung" löst man 0,0721 g reines Kaliumnitrat (= 0,01 g N) in 100 ccm Wasser. 10 ccm dieser Lösung werden mit reiner concentrirter Schwefelsäure auf 100 ccm gebracht, so dass also 1 ccm dieser „Normallösung" $^1/_{100}$ mg Salpeterstickstoff enthält.

Die Brucinlösung und die Normallösung werden am besten in gut verschliessbaren Glashahnbüretten aufbewahrt, von denen die für die „Normallösung" bestimmte eine Ablesung auf 0,01 ccm gestatten, also z. B. in $^1/_{20}$ ccm eingetheilt sein sollte.

Ausführung des Versuches. Man giebt in einen der beiden Colorimetercylinder (S. 288) 1 ccm der Normallösung und 1 ccm Brucinlösung, füllt mit reiner concentrirter Schwefelsäure auf 50 ccm auf, giesst das Gemisch in einen Kolben, erwärmt es auf 70 bis 80° und kühlt ab, sobald der Farbenumschlag in Schwefelgelb eingetreten ist (längeres Erhitzen führt keine Aenderung mehr herbei).

Danach giesst man die Lösung in den Cylinder zurück. In den anderen Cylinder bringt man ebenfalls 1 ccm Brucinlösung, füllt mit der zu prüfenden Schwefelsäure bis zu 50 ccm auf und verfährt genau wie vorhin. Ist das specifische Gewicht der zu prüfenden Schwefelsäure nicht unter 1,7, so kann sie direct benutzt werden. Man hat dann nur einen Vorversuch zu machen, um zu wissen, ob der Salpetersäuregehalt nicht zu stark für die colorimetrische Bestimmung ist; wäre dieses der Fall, so müsste man mit reiner concentrirter Säure entsprechend verdünnen. Liegt aber eine verdünntere Säure vor, so muss man dieselbe zunächst in genau abgemessenen Verhältnissen mit reiner concentrirter Schwefelsäure vermischen, um eine Flüssigkeit zu haben, von welcher mindestens drei Viertel aus concentrirter Schwefelsäure bestehen (eine wässerige Lösung müsste im Verhältniss von 1 : 3 concentrirter Schwefelsäure gemischt werden, s. oben). Die colorimetrische Vergleichung wird wie bei der Bestimmung der salpetrigen Säure (S. 287) ausgeführt. Selenige Säure stört, nach Lunge, die Brucinreaction nicht, erhebliche Mengen von Eisensalzen dagegen machen dieselbe unsicher.

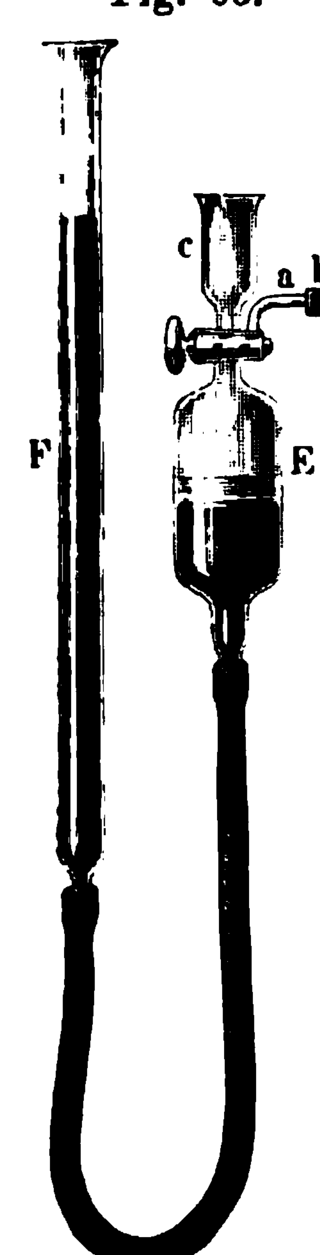
Die Bestimmung des Gesammtgehaltes an Stickstoffverbindungen geschieht nach Lunge auf gasvolumetrischem Wege durch Schütteln der Säure mit Quecksilber, wodurch sämmtliche Verbindungen in gasförmiges Stickstoffoxyd übergehen, dessen Volumen im Nitrometer (s. unter Stickstoff) gemessen wird. Sehr geeignet für diesen Zweck ist das Lunge'sche Gasvolumeter (Bd. I, S. 394). Das Princip der Ausführung ist folgendes: Man bringt eine Probe der Schwefelsäure in den Becher des ganz mit Quecksilber gefüllten Messrohres *A* (Fig. 29, Bd. I) und lässt dieselbe durch Senken des Niveau-

rohres C in das Rohr A eintreten, mit der Vorsicht, dass keine Luft zugleich mit eindringt. Nachdem man durch Schütteln des Rohres die vollständige Zersetzung der Stickstoffverbindungen herbeigeführt hat, misst man das Volumen des gebildeten Stickstoffoxyds, aus welchem der vorhandene Stickstoff berechnet wird.

Da aber das Schütteln bei diesem Apparate nicht leicht durchzuführen ist, so verlegt Lunge diese Operation in einen besonderen Apparat und führt nur das gebildete Stickoxyd behufs Messung in das Gasvolumeter über.

Der Schüttelapparat besteht aus dem Schüttelgefässe E und dem Niveaurohre F, beide durch einen starken Gummischlauch verbunden. Auf dem doppelt durchbohrten Hahne des Gefässes E befindet sich angeschmolzen der Fülltrichter c und das Ausströmröhrchen a, welches durch eine Kautschukkappe b verschlossen werden kann.

Fig. 63.



Man operirt in folgender Weise. Man steckt auf das Ausströmröhrchen des Hahnes am Gasvolumeter, anstatt des dort gezeichneten Schlauches, ein kurzes Schlauchstück, welches zur Verbindung mit dem Apparate Fig. 63 bestimmt ist, füllt das Gasvolumeter sowie den Apparat mit Quecksilber und drückt dasselbe so weit empor, dass es bis an die Mündung des Schlauchstückes am Gasvolumeter und bis an die Mündung des Rohres a steht, worauf man die Hähne schliesst und auf letzteres Rohr die Kautschukkappe b setzt.

Alsdann bringt man in den Trichter c mittelst einer fein getheilten Pipette eine passende Menge der zu untersuchenden Säure und lässt dieselbe bei gesenktem Rohr F durch den Hahn in das Gefäss E treten, ohne dass Luft nachgesaugt wird. Dann spült man den Becher c noch zweimal mit 2 bezw. 1 ccm ganz stickstofffreier concentrirter Schwefelsäure aus, welche man ebenfalls in das Gefäss einsaugt, und schüttelt, bis alle Stickstoffsäuren zersetzt sind. Hierauf entfernt man die Kappe b und verbindet a mit dem Gasvolumeter derart, dass die beiden Glasröhrchen an einander stossen. Nachdem man F gehoben und C am Gasvolumeter gesenkt hat, öffnet man den Hahn an E und danach den Hahn des Gasvolumeters, letzteren aber so vorsichtig, dass nach dem Ueberdrücken des Gases die Schwefelsäure nur bis an den Hahn des Gasvolumeters vordringt, worauf man letzteren schliesst und die Apparate (nach dem Schliessen des Hahnes von E) aus einander nimmt. Die Ablesung des Gasvolumens geschieht, wie in Bd. I beschrieben ist, nachdem man kurze Zeit gewartet hat, um die Temperatur im Reductionsrohre B und im Messrohre A sich ausgleichen zu

lassen. Zu beachten ist, dass in diesem Falle das Gas, infolge der Berührung mit der concentrirten Schwefelsäure, sich in trockenem Zustande befindet, also mit einem Gasvolumeter gemessen werden muss, dessen Reductionsrohr auf trockene Gase eingestellt ist (vergl. Bd. I, S. 397). War dasselbe auf feuchte Gase eingestellt, so saugt man vor der Ueberführung des Stickoxyds ein Tröpfchen Wasser durch den Becher des Messrohres *A* ein (Fig. 29, Bd. I).

Prüfung auf Selen. Man vermischt die Schwefelsäure mit concentrirter Eisenvitriollösung, wobei sich das Selen durch eine rothe Färbung zu erkennen giebt und nach längerer Zeit als rothbrauner Niederschlag absetzt. Die bei Anwesenheit von Oxyden des Stickstoffs entstehende braune Färbung wird durch Erhitzen zerstört (s. unter Stickstoff).

Nachweis und Bestimmung des Arsens. Die Prüfung im Marsh'schen Apparate durch Erzeugung des Arsenspiegels in der Glasröhre ist nur dann sicher, wenn die Schwefelsäure keine Salpetersäure, salpetrige und schweflige Säure enthält. Nach Krauch (loc. cit.) darf die reine Säure (Acid. sulfuric. puriss.), mit dem dreifachen Volumen Wasser verdünnt, nach halbstündiger Gasentwicklung keinen Arsenspiegel geben. Als Apparat benutzt man eine etwa 200 ccm fassende Entwicklungsflasche, welche mit etwa 20 g absolut arsenfreiem Zink beschickt wird, zu welchem man die Säure fliessen lässt.

Zur Prüfung einer obige Verunreinigungen enthaltenden Säure können verschiedene Methoden benutzt werden.

Ed. Donath[1]) verdünnt 10 bis 15 ccm Schwefelsäure mit dem gleichen Volumen Wasser, setzt diese Flüssigkeit zu einer frisch bereiteten, stark salzsauren Lösung von Zinnchlorür, erhitzt die Mischung zum Kochen und fügt vorsichtig tropfenweise eine Lösung von saurem Natriumsulfit oder von schwefliger Säure hinzu. Bei Gegenwart von Arsen erfolgt nach einiger Zeit deutlich eine Ausscheidung von fein vertheiltem gelbem Schwefelarsen, während bei Abwesenheit von Arsen nur eventuell ein stärkeres Opalisiren durch ausgeschiedenen Schwefel zu beobachten ist.

Diese Reaction beruht auf einer Reduction der schwefligen Säure durch Zinnchlorür zu Schwefelwasserstoff. Unter den genannten Versuchsbedingungen tritt die Bettendorf'sche Reaction zwischen Zinnchlorür und arseniger Säure nicht ein, da dieselbe einen Ueberschuss von rauchender Salzsäure erfordert (vergl. Bd. I, S. 122).

Quantitative Bestimmung des Arsens. Dieselbe wurde bereits Bd. I, S. 134 angeführt. Handelt es sich um eine sehr genaue Bestimmung des Arsens in einer durch schwere Metalle verunreinigten Säure, so scheidet man dasselbe in der erwärmten, verdünnten Säure

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 665 (1897).

durch Schwefelwasserstoff ab und trennt und bestimmt das Arsen nach den in Bd. I unter „Arsen“ angeführten Methoden.

Nachweis und Bestimmung von Blei. Grössere Mengen von Blei fallen schon beim Verdünnen der Säure mit Wasser in Form einer aus Bleisulfat bestehenden Trübung aus; bleibt die Lösung aber klar, so zeigen sich Spuren von Blei beim Vermischen mit dem mehrfachen Volumen Alkohol (vergl. auch Bd. I, S. 13).

Der Niederschlag wird nach vollständigem Absetzen abfiltrirt und das Bleisulfat nach Bd. I, S. 18 weiter behandelt und gewogen.

Nachweis und Bestimmung von Eisen. Man oxydirt das Eisen durch Kochen einer Probe der Säure mit einem Tropfen eisenfreier Salpetersäure, verdünnt und versetzt die abgekühlte Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Rhodankalium (vergl. Bd. I, S. 441 u. 442).

Die Stärke der Reaction giebt einen Anhalt darüber, ob das Eisen sich titriren lässt oder auf colorimetrischem Wege bestimmt werden muss.

Im ersteren Falle reducirt man eine Probe von wenigstens 50 ccm Säure durch Erwärmen mit eisenfreiem Zink, giesst vom Zinküberschuss ab und titrirt mit einer $\frac{n}{20}$-Permanganatlösung, welche man durch Verdünnen der halbnormalen Lösung (S. 286) darstellt, bis zur Rosafärbung.

Da nach der Gleichung Bd. I, S. 447:

$$2 . 156{,}98\ KMnO_4 = 10 . 55{,}6\ Fe,$$

so entspricht 1 Liter $\frac{n}{20}$-$KMnO_4$, welches 1,5698 g $KMnO_4$ enthält:

$$5 . 0{,}556\ g\ Fe, \quad \text{also} \quad 1\ ccm = 0{,}00278\ g\ Fe.$$

Die colorimetrische Bestimmung sehr geringer Mengen von Eisen nach Lunge wurde Bd. I, S. 598 beschrieben. Man oxydirt eine abgewogene Menge der Säure mit genau 1 ccm Salpetersäure und verdünnt mit Wasser, so dass das Volumen der kalten Flüssigkeit 50 ccm ausmacht. Von dieser Lösung bringt man 5 ccm in den Colorimetercylinder (*A*) und verfährt im übrigen, wie a. a. O. ausgeführt wurde, unter Berücksichtigung, dass die zu messende Menge Eisen 0,02 mg nicht überschreiten darf.

Zur Bestimmung von Chloriden kocht man nach Lunge 10 ccm der Säure in einem Kölbchen und leitet die Salzsäuredämpfe an die Oberfläche von etwas in einem Kölbchen befindlichem Wasser. Das Gasleitungsrohr darf wegen der mit einem etwaigen Zurücksteigen des Wassers verbundenen grossen Gefahr nicht in dasselbe eintauchen. Die vom Wasser absorbirte Salzsäure wird entweder acidimetrisch oder mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat titrirt (s. unter „Salzsäure“).

Analyse der rauchenden Schwefelsäure und des Schwefelsäureanhydrids. Die rauchende Schwefelsäure kann sämmtliche Verunreinigungen der gewöhnlichen Säure enthalten. Ein Gehalt an fixen Bestandtheilen zeigt sich beim Verflüchtigen einer Probe auf Platin. Die qualitative Analyse wird in der verdünnten Säure wie die der gewöhnlichen Säure ausgeführt.

Quantitative Analyse. Die Werthbestimmung der rauchenden Schwefelsäure sowie des Anhydrids besteht in der Ermittelung des Gehaltes derselben an Schwefelsäureanhydrid oder Trioxyd, SO_3. Dies geschieht durch Bestimmung der Gesammtacidität der mit Wasser verdünnten Säure mittelst Normalnatronlauge; aus dem verbrauchten Volumen Lauge, welches der Summe des als Monohydrat (H_2SO_4) vorhandenen Trioxyds und des freien Trioxyds entspricht, berechnet man den Gehalt an letzterem in folgender Weise.

Es sei p das Gewicht der titrirten Säure; dasselbe besteht aus x g SO_3 und $(p - x)$ g H_2SO_4. Von der Normalnatronlauge entspricht 1 ccm (= 0,04 g NaOH) 0,04 g SO_3 und 0,049 g H_2SO_4, wie sich aus den Gleichungen

$$\underset{2\,.\,40}{2\,NaOH} + \underset{80}{SO_3} = Na_2SO_4 + H_2O,$$

$$\underset{2\,.\,40}{2\,NaOH} + \underset{98}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

ergiebt. (Der einfacheren Rechnung halber sind die Moleculargewichte abgerundet worden.) Von der Lauge werden n ccm verbraucht, und von diesen werden a ccm von SO_3 und b ccm von H_2SO_4 neutralisirt, so dass $a + b = n$.

Aus den Proportionen:

$$\overset{g\,SO_3}{0{,}04} : \overset{ccm\,NaOH}{1} = x : a, \quad \text{woraus} \quad a = \frac{x}{0{,}04},$$

und

$$\overset{g\,H_2SO_4}{0{,}049} : 1 = (p - x) : b, \quad \text{woraus} \quad b = \frac{p - x}{0{,}049},$$

folgt:

$$\frac{x}{0{,}04} + \frac{p - x}{0{,}049} = n.$$

Aus dieser Gleichung ergiebt sich

$$x = \frac{0{,}00196\,n - 0{,}04\,p}{0{,}009}$$

als absolutes Gewicht des freien SO_3, und hieraus der Procentgehalt aus der Proportion:

$$p : x = 100 : \text{Proc.}, \quad \text{Proc. } SO_3 = \frac{0{,}196\,n - 4\,p}{0{,}009\,p}$$

oder Procentgehalt an

$$SO_3 = 21{,}77\,\frac{n}{p} - 444{,}44.$$

Bei Benutzung der genauen Atomgewichte (H = 1, wobei 1 ccm Normalnatronlauge = 0,03976 g $NaOH$ = 0,03974 g SO_3 = 0,04868 g H_2SO_4) lautet die Formel:

$$21{,}64\ \frac{n}{p} - 444{,}5 \text{ Proc. } SO_3.$$

Aus dieser Formel ergiebt sich schon eine analytische Schwierigkeit. Man sieht nämlich an dem Ausdruck $21{,}64\ \frac{n}{p}$, in welchem n die Cubikcentimeter verbrauchter Lauge und p das Gewicht der titrirten Säure bedeutet, dass bei einer kleinen Einwage, z. B. $p = 2$ g, die Anzahl Cubikcentimeter Lauge mit 10,82 multiplicirt wird, dass also ein Fehler von 0,1 ccm beim Titriren das Resultat um 0,1 . 10,82, d. h. um mehr als 1 Proc. SO_3 beeinflusst. Hierauf wird weiter unten eingegangen.

Eine andere operative Schwierigkeit bietet sich bei der Probenahme und bei der Ueberführung von anhydridreichen Säuren bezw. des Anhydrids selbst in wässerige Lösung. Die im Handel vorkommenden Producte sind entweder ölige Flüssigkeiten, sogen. Oleum, oder mehr oder weniger feste Massen. Säuren, welche bis zu etwa 40 Proc. freies SO_3 enthalten, sowie solche von 60 bis 70 Proc. SO_3 sind flüssig. Präparate von 40 bis 60 Proc. freiem SO_3 sind fest; es sind dieses die Producte, welche sich in ihrer Zusammensetzung der festen Pyroschwefelsäure, $H_2S_2O_7$, nähern. Letztere kann man betrachten als eine Auflösung von SO_3 in H_2SO_4, in welcher also etwa 45 Proc. SO_3 enthalten sind. Die mehr als 70 Proc. freies SO_3 enthaltenden Säuren bis zum reinen Anhydrid sind wieder fest. Die hygroskopischen Eigenschaften des Productes, die Flüchtigkeit des Anhydrids und die heftige Reaction, welche beim Verdünnen mit Wasser eintritt, erfordern bei der Probenahme, beim Wägen und beim Verdünnen besondere Vorsicht. Um eine Durchschnittsprobe nehmen zu können, müssen die theilweise oder ganz krystallisirten Säuren zunächst verflüssigt werden. Theilweise erstarrtes Oleum oder krystallisirte Pyroschwefelsäure (also bis zu einem Gehalt von etwa 45 Proc. SO_3) lassen sich ohne Gefahr in einem verschlossenen Gefässe durch allmähliche Erwärmung im Sandbade (Erwärmen im Wasserbade ist gefährlicher) bis auf etwa 30° leicht schmelzen; das Oeffnen der Flasche muss indess mit einiger Vorsicht geschehen. Bei Blechtrommeln löst man das in der Mitte des Deckels befindliche Verschlussplättchen mit einem heissen Löthkolben und bedeckt die runde Oeffnung sofort mit einem Uhrglase, wonach man das Erwärmen behufs Schmelzung der Säure vornehmen kann, ohne befürchten zu brauchen, dass die geringe Menge verdampfenden Trioxyds die Zusammensetzung des Inhalts wesentlich ändert.

Beim Schmelzen derjenigen Producte, welche sich in der Zusammensetzung dem Anhydrid nähern, bleibt stets ein Rückstand, welcher das

Aussehen durchfeuchteter Baumwolle annimmt und sich nicht vollständig verflüssigen lässt. Diese Erscheinung rührt von einer Spur Feuchtigkeit her, und zwar sind nach Cl. Winkler[1]) unglaublich geringe Mengen Feuchtigkeit hinreichend, um die vollständige Verflüssigung zu verhindern. Nach Winkler's Versuchen besteht aber in der Zusammensetzung des flüssigen und des gallertartigen Theiles kein wesentlicher Unterschied, so dass man die dem flüssigen Theile entnommene Probe als Durchschnittsprobe betrachten kann. Jedenfalls muss die ganze Menge einer zu untersuchenden Probe so vollständig wie möglich verflüssigt werden, da man nach Rosenlecher (s. weiter unten) bei einer nur theilweisen Verflüssigung keine Gewähr dafür hat, dass der noch übrige, feste Theil genau dieselbe Zusammensetzung hat wie der verflüssigte. Aus einer auf beschriebene Art geschmolzenen grösseren Durchschnittsprobe wird die zum Wägen benutzte Probe, wie weiter unten angegeben, genommen. Das feste Anhydrid darf wegen seiner leichten Flüchtigkeit nicht durch Schmelzen verflüssigt werden. Die Behandlung desselben folgt weiter unten.

Abwägen von flüssiger bezw. verflüssigter Säure. O. Clar und J. Gaier[2]) benutzen dünnwandige, aus Glasröhren hergestellte Glaskugeln, welche nach beiden Seiten zur Capillare ausgezogen sind und gewogen werden. Die Kugel hat etwa 20 mm Durchmesser, der ganze Apparat 150 bis 200 mm Länge. Das Ansaugen der Säure in die Kugel bewirkt Lunge sehr bequem und gefahrlos in folgender Weise. Man verdünnt die Luft in einer gewöhnlichen, mit Gummistopfen und Glashahn versehenen Flasche durch Saugen mit dem Munde, verbindet eine der Capillaren mittelst eines Schlauchstückes mit dem Glashahn, taucht die Spitze der anderen Capillare in die flüssige Säure und kann nun durch vorsichtiges Oeffnen des Glashahns 3 bis 5 g der Säure in die Kugel aufsteigen lassen, welche davon nur bis zur Hälfte gefüllt sein soll. Die Spitze der trocken gebliebenen Capillare wird zugeschmolzen, die andere Spitze mit Filtrirpapier gereinigt und der Apparat in horizontaler Lage, die Kugel in einem Glasgefässe oder Tiegel ruhend, auf die Wage gebracht und gewogen, was ohne Veränderung des Gewichtes durch Verdampfen oder Wasseranziehung geschehen kann.

Man bringt nun den Apparat mit dem offenen Ende nach unten in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben, welcher so viel Wasser enthält, dass die Spitze des Rohres, wenn die Kugel auf dem Halse des Kolbens ruht, ziemlich tief eintaucht, und bricht die obere Spitze ab. Der Ausfluss der Säure erfolgt ganz allmählich ohne heftige Reaction; nachdem man die Kugel durch Einbringen von einigen Tropfen Wasser in die obere Capillare ausgespült, reinigt man sie vollständig durch Aufsaugen erst der verdünnten Säure und dann von Wasser. Die ver-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1880, S. 195. — [2]) Chem. Ind. 1881, S. 251.

dünnte Säure wird auf ein bestimmtes Volumen, z. B. 1 Liter, verdünnt und 100 ccm mit $\frac{n}{5}$ - Natronlauge titrirt (s. weiter unten).

Cl. Winkler bedient sich zum Aufsaugen und Wägen einer Hahnröhre (Fig. 64) mit conisch bis zur Capillare ausgezogener Spitze. Der Hahn muss ohne Einfettung dicht schliessen und das conische Rohr recht gleichmässig ausgezogen sein. Die Füllung des letzteren bis zur Hälfte oder bis zu zwei Dritteln geschieht wie vorhin; nach dem Füllen kehrt man die Röhre um, so dass die Säure aus der Spitze nach dem Hahn zu hinabfliesst, worauf die Reinigung, die Wägung, das Entleeren und Auswaschen, wie beschrieben, erfolgt.

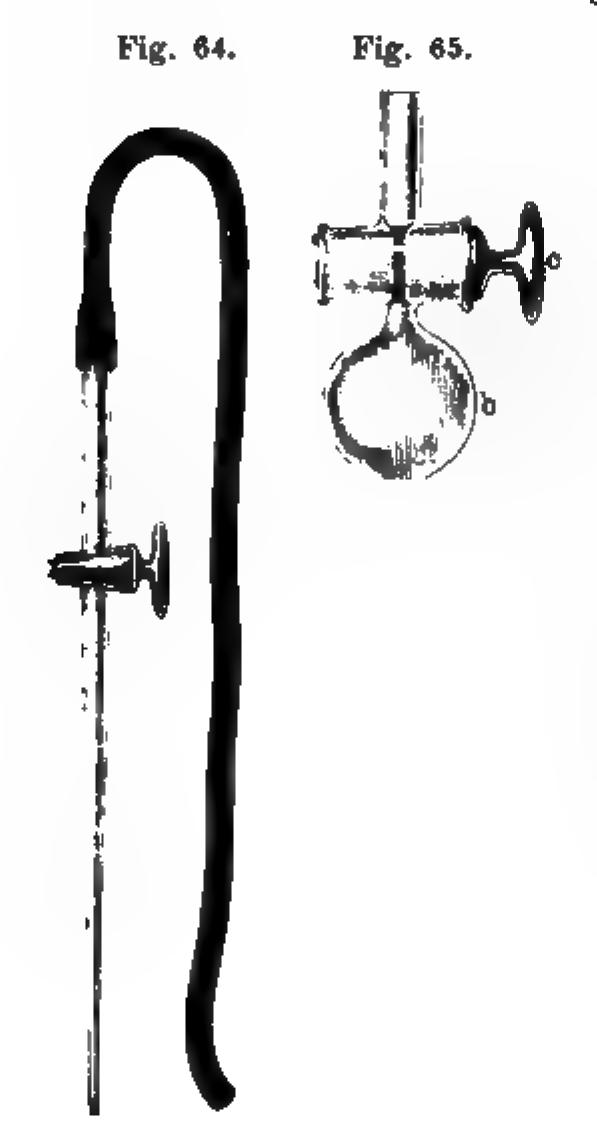


Fig. 64. Fig. 65.

Die Kugelhahnpipette von G. Lunge und Rey, Fig. 65, ist wohl der bequemste Apparat zum Abwägen der rauchenden Säuren überhaupt, von Ammoniak u. s. w. Derselbe stellt eine Combination der Winkler'schen Pipette mit der S. 295 erwähnten Saugflasche dar. Die Hähne *a* und *c* müssen ohne Einfettung dicht schliessen. Das Tariren geschieht zweckmässig durch gesondertes Wägen der Pipette und des mit etwas Wasser beschickten Schutzrohres *d*. Man schliesst *a*, öffnet *c*, verdünnt die Luft in der Kugel *b* durch Saugen mit dem Munde und schliesst *c*. Nachdem man die Spitze in die Säure eingetaucht hat, lässt man durch Oeffnen von *a* die Säure aufsteigen, aber nicht bis an den Hahn *a*, wonach *a* geschlossen, die Spitze gereinigt und der Apparat behufs Wägung in das Schutzrohr *d* gesteckt wird.

Die im Vorstehenden angegebenen Mittel zur Probenahme der Säure sind nach R. Rosenlecher[1]) im technischen Betriebe, wo eine grössere Anzahl von Analysen gleichzeitig zu machen ist, zu zeitraubend. Genannter Verfasser stellt sich aus 5 bis 6 mm weiten Glasröhren eine grössere Anzahl Kugelröhren, ähnlich wie die S. 295 beschriebenen, her, jedoch von geringerem Inhalt, weil jede Probe nach

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 209 (1898).

der Verdünnung direct titrirt wird. Die Kugel hat 8 bis 10 mm Durchmesser, eine der Capillarröhren 5 bis 6 mm, die andere 3 bis 4 mm Länge. Die beiden Capillaren werden gleich an der Kugel so umgebogen, dass sie einen Winkel von 135 bis 140° bilden und dadurch eine Form erhalten, welche gestattet, die gefüllte Kugel leicht aufzuhängen. Die Oeffnungen der beiden Capillaren verengt man vor der Lampe bis auf $^1/_2$ bis $^1/_4$ mm Weite; letztere Weite verhindert auch bei sehr anhydridreichen Säuren, selbst bei reinen Anhydridproben, eine Wasseranziehung oder Verdunstung.

Behufs Füllung der Röhrchen verbindet man den kürzeren Schenkel, unter Zwischenschaltung eines mit krystallisirter Soda gefüllten Rohres, mit einem capillaren Gummischlauche und saugt, bis die Säure in die Kugel zu steigen beginnt und die weissen Anhydriddämpfe noch nicht in den kurzen Schenkel eintreten. Alsdann hält man das Röhrchen so, dass die beiden Schenkel nach oben gerichtet sind, und befördert durch sanftes Aufklopfen die Flüssigkeit in die Kugel, wonach das Rohr mit Filtrirpapier gereinigt wird. Die gefüllten Kugelröhrchen legt man der Reihe nach quer über eine Pappschachtel, deren Längswände mit numerirten Ausschnitten versehen sind, wo sie ohne Gefahr für Verdunstung oder Wasseranziehung bis zur Wägung verbleiben. Ein leicht herzustellendes passendes Gehänge aus Draht nimmt die Röhrchen in derselben Lage in der Wage auf. Das Anfassen vor und nach der Wägung darf jedoch, um eine Verdunstung durch Erwärmung zu vermeiden, nur mittelst der Pincette oder umgelegten Filtrirpapiers geschehen.

Zur Ueberführung des Inhaltes der Röhrchen in wässerige Lösung bedarf man für jedes gewogene Röhrchen einer mit Glasstopfen versehenen Flasche von 250 bis 300 ccm Inhalt. In diese giebt man 20 bis 30 ccm destillirtes Wasser, fügt den Indicator hinzu und führt das am äussersten Ende des kürzeren Schenkels gefasste Röhrchen so weit wie möglich in die fast horizontal gehaltene Flasche derart ein, dass das Oleum nicht ausfliessen kann. Dann lässt man es los, setzt schnell den Stopfen ein und benetzt denselben durch Neigen der Flasche mit Wasser, wodurch ein dichter Abschluss erzielt wird. Während dieser ganzen Operation bleibt das Röhrchen in nahezu wagerechter Lage, so dass ein Ausfliessen und somit ein Entweichen von Anhydriddampf vor dem Schliessen der Flasche nicht stattfinden kann, was sich auch an der unveränderten Farbe des Indicators zu erkennen giebt. Schliesslich zertrümmert man das Kugelröhrchen durch Schütteln der Flasche und setzt letzteres fort, bis die weissen Nebel verschwunden sind, wonach man durch den Flaschenhals titrirt. Bei diesem Verfahren, das Röhrchen im geschlossenen Gefässe zu zertrümmern, macht es natürlich nichts aus, ob die in die Kugel eingesogene Probe flüssig bleibt oder nachher erstarrt.

Abwägen von Anhydrid. Clar und Gaier (loc. cit.) wenden hierzu ein Fläschchen von der Form der Fig. 66 an. Der gut eingeschliffene Glasstöpsel ist hohl und beiderseitig offen. Das Fläschchen ist 17 mm weit und 58 mm hoch, der Stopfen 46 mm hoch und kann oben durch einen kleinen Glasstopfen verschlossen werden. Man füllt den Stopfen mit etwas lockerer, befeuchteter Glaswolle an und tarirt das Ganze. Alsdann bringt man 2 bis 3 g des Anhydrids in das Fläschchen, setzt den Glasstopfen auf und bestimmt das Gewicht.

Fig. 66.

Um beim Einlegen des Fläschchens in das Wasser die Mündung des Stopfens unter Wasser zu bringen und dem Fläschchen die für die Lösung des Anhydrids nöthige schiefe Lage zu ertheilen, beschwert man den Stopfen durch einen um seine Einschnürung gedrehten starken Platindraht, entfernt den kleinen Glasstopfen und lässt das Fläschchen, mit dem Stopfen voran, in einen Kolben von etwa 2 Liter Inhalt gleiten, welcher mit etwa 500 ccm Wasser von 50 bis 60° beschickt ist, worauf man den wieder aufgerichteten Kolben sofort mit einem Uhrglase bedeckt. Ein Herausfallen des Stopfens kann verhütet werden, indem man denselben mittelst eines dünnen Platindrahtes an den Flaschenhals festbindet. Zunächst entweicht infolge der Ausdehnung durch die Wärme des Wassers ein Theil der Luft nebst Dämpfen von Anhydrid; alsdann dringt Wasser in das Fläschchen ein und bildet mit einem Theile des Anhydrids rauchende Schwefelsäure, in welcher sich der Rest von Anhydrid ohne besonders heftige Reaction löst. Jede heftige Bewegung des Kolbens ist zu vermeiden, jedoch kann der Lösungsprocess dadurch abgekürzt werden, dass man den Kolben, sobald keine Luft mehr aus dem Fläschchen entweicht, von aussen abkühlt. Nach erfolgter Lösung bringt man den Inhalt des Kolbens in einen Literkolben, spült das Fläschchen mit Wasser ab, verdünnt auf 1 Liter und titrirt 100 ccm mit $\frac{n}{5}$-Natronlauge.

Die im Vorstehenden beschriebene directe Verdünnungsmethode ist jedenfalls die schnellste. Das Verfahren, welches darin besteht, die abgewogene Probe des Anhydrids im offenen Wägegläschen in ein mit wenig Wasser beschicktes und mit einem Uhrglase zu bedeckendes Becherglas zu stellen, um so die Verdünnung durch allmähliche Wasseranziehung zu bewirken, dauert viel zu lange. Die Methode von Cl. Winkler[1]), nach welcher man die Verdünnung durch Eintragen des Anhydrids in 66 grädige gewöhnliche Schwefelsäure verlust- und gefahrlos erzielt, ist umständlicher, weil eine genaue Titrirung der zu benutzenden Säure vorangehen muss. Auch das Einfliessenlassen der

[1]) Chem. Ind. 1880, S. 194.

verflüssigten Probe in grob gestossenes, krystallisirtes und völlig neutrales Glaubersalz, dessen Krystallwasser die Verdünnung sicher bewirkt, ist unzweckmässig, weil der Umschlag der Farbe des Indicators dabei nicht scharf ist.

Titration der Säure nach der Verdünnung. Die auf die eine oder andere Weise verdünnte Probe wird, am besten auf Zusatz von Methylorange, mit Natronlauge titrirt. Benutzt man normale Lauge, so gilt die S. 294 abgeleitete Formel. Bei Anwendung von $\frac{n}{5}$-Natronlauge ist der

$$\text{Procentgehalt an } SO_3 = \frac{21,64}{5} \cdot \frac{n}{p} - 444,5.$$

Entspricht der Titer der Lauge nicht genau den angegebenen Stärken und hat man mit einer empirischen Lauge den Procentgehalt an Gesammt-$SO_3 = S$ gefunden, so kann man den Gehalt an freiem SO_3 auch auf folgende Weise ableiten:

Der Wassergehalt der Säure ist in diesem Falle $= (100 - S)$. Diese Wassermenge ist an einen Theil des SO_3 zu H_2SO_4 gebunden, und da in H_2SO_4 sich verhält $H_2O : SO_3 = 1 : 4,445$, so besteht die Proportion:

$$1 : 4,445 = (100 - S) : x, \quad \text{woraus} \quad x = (100 - S)\, 4,445;$$

zieht man diese an H_2O gebundene Menge SO_3 vom Gesammt-SO_3 ab, so bleibt der Procentgehalt an freiem Anhydrid:

$$S - (100 - S)\, 4,445 \text{ oder } 5,445\, S - 444,5.$$

Die Bestimmung des freien SO_3 ist also in allen Fällen eine Differenzbestimmung, und es wurde oben (S. 294) gezeigt, dass das Resultat unter Umständen mit einem beträchtlichen Fehler behaftet sein kann. In den meisten Fällen genügt es allerdings, den Gehalt an freiem SO_3 auf 1 Proc. genau zu bestimmen. Wenn es aber auf sehr genaue Resultate ankommt, so genügen die beschriebenen Verfahren nicht. P. Dobriner und W. Schranz[1]) verfahren zur Vermeidung der Fehler, welche durch zu geringe Einwage, durch Ablesefehler an den Büretten, durch Nichtbeachtung der Temperaturschwankungen bei der Titerstellung der Lauge und bei der eigentlichen Titration bedingt sind, in folgender Weise zur Ermittelung des freien Anhydrids im Oleum.

Um eine grössere Probe bequem abwägen zu können, zieht man ein vollkommen trockenes Reagensglas an seiner Mündung auf fast ein Drittel seiner Länge zu einer feinen Spitze aus und wägt das Röhrchen. Von dem zu untersuchenden Oleum füllt man am besten so viel in eine kleine Flasche ab, dass die Spitze des auf dem Halse der Flasche ruhenden Röhrchens genügend tief in die Säure eintaucht.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1896, S. 453.

Alsdann erwärmt man den herausragenden Theil des Röhrchens und lässt beim Erkalten eine genügende Menge (s. weiter unten die Berechnung) Oleum in das Röhrchen eintreten, worauf die Spitze zugeschmolzen und das Röhrchen gereinigt und gewogen wird. Man führt dasselbe vorsichtig in eine Flasche von etwa 1 Liter, welche etwa 150 ccm Wasser enthält, ein, setzt den Glasstopfen fest ein und zertrümmert das Röhrchen durch Schütteln der Flasche.

Zur Neutralisation dieser grossen Menge Säure fügt man zunächst eine solche Menge chemisch reines Natriumcarbonat, wie es zur Titerstellung von Säuren benutzt wird, hinzu, dass nach dem Kochen und vollständigen Austreiben der Kohlensäure noch etwa 3 bis 4 ccm Normalnatronlauge zum Fertigtitriren erforderlich sind. (Die genannten Autoren titriren auf Zusatz von Phenolphtaleïn.) Bei diesem geringen Volumen Lauge kommen die oben genannten Fehlerquellen kaum in betracht.

Damit dieses Volumen möglichst gering wird, hat man nur nöthig, die Gesammtacidität des Oleums durch einen Vorversuch annähernd mit der Lauge zu bestimmen und die erforderliche Menge Natriumcarbonat zu berechnen.

Berechnung des Procentgehaltes an freiem Anhydrid. Ist a das Gewicht des hinzugefügten Natriumcarbonats, so werden hierdurch nach der Proportion

$$\begin{array}{ccc} Na_2CO_3 & & SO_3 \\ 105{,}31 & : & 79{,}47 = a : x, \end{array}$$

$$x = 0{,}7546\, a \text{ g } SO_3 \text{ neutralisirt.}$$

Hierzu kommen, wenn n ccm Normalnatronlauge verbraucht wurden, noch $0{,}03974\, n$ g SO_3.

Wurden p g Oleum eingewogen, so ist also der Procentgehalt an Gesammt-SO_3:

$$S = \frac{75{,}46\, a + 3{,}974\, n}{p}.$$

Durch Einsetzung dieses Werthes in die letzte Formel S. 299 erhält man den Procentgehalt an freiem Anhydrid zu:

$$\frac{410{,}88\, a + 21{,}64\, n}{p} - 444{,}5.$$

Um nun den Vortheil dieser Methode gegenüber der directen Titration mit Lauge zu erkennen, nehmen wir an, die Zahl n (Anzahl der Cubikcentimeter verbrauchter Normalnatronlauge) sei in beiden Fällen mit dem gleichen absoluten Fehler $+\delta$ behaftet, und berechnen daraus den absoluten Fehler $\varDelta$ des Resultates. Das fehlerhafte Resultat nach S. 294 ist dann:

$$P + \varDelta = 21{,}64\, \frac{(n + \delta)}{p} - 444{,}5;$$

das richtige wäre:

$$P = 21{,}64 \frac{n}{p} - 444{,}5.$$

Der Fehler im Resultat ergiebt sich durch Subtraction der beiden Gleichungen:

$$\varDelta = 21{,}64 \frac{\delta}{p}.$$

Die gleiche Rechnung nach der verbesserten Methode ergiebt:

$$P + \varDelta = \frac{410{,}88\,a + 21{,}64\,(n + \delta)}{p} - 444{,}5$$

und

$$P = \frac{410{,}88\,a + 21{,}64\,n}{p} - 444{,}5,$$

woraus durch Subtraction erhalten wird:

$$\varDelta = 21{,}64 \frac{\delta}{p}.$$

Unter der gemachten Voraussetzung würde sich also kein Vortheil ergeben, wenn man in beiden Fällen mit der gleichen Einwage p arbeitete. Der absolute Fehler im Resultate wäre z. B. für $\delta = 0{,}1$ ccm und für 2 g Einwage in beiden Fällen:

$$\varDelta = 1{,}08 \text{ Proc. } SO_3.$$

Nimmt man hingegen bei der verbesserten Methode eine fünfmal grössere Einwage, also $p = 10$ g, so wird auch der Fehler hier fünfmal kleiner:

$$\varDelta = 0{,}22 \text{ Proc. } SO_3.$$

Dem Abwägen einer grösseren Probe steht aber nichts im Wege, und da ferner auch der absolute Fehler δ, insofern derselbe durch Ungenauigkeit der Bürette, Nichtberücksichtigung der verschiedenen Temperatur der Lauge (s. oben) bedingt ist, bei diesem Verfahren geringer sein wird, als bei der directen Titration, so leuchtet der Vortheil desselben ein.

Einfluss des Schwefeldioxydgehaltes auf das Resultat. Die acidimetrische Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure ergiebt natürlich nur dann ohne weiteres ein richtiges Resultat, wenn das Oleum nur Spuren von Schwefeldioxyd enthält. Der Gehalt an letzterem kann aber in der Regel nicht vernachlässigt werden; derselbe wird daher mit Jodlösung bestimmt und in Abzug gebracht. Die Abwägung und Verdünnung der Probe wird nach obigem Verfahren ausgeführt. Nimmt man wegen der minimalen Mengen an Schwefeldioxyd grössere Mengen in Arbeit, so kann das Oleum auch mit der Pipette abgemessen und das Gewicht der Probe mittelst des specifischen Gewichtes berechnet werden.

Bei der Berechnung ist das S. 252 erwähnte eigenthümliche Verhalten des Schwefeldioxyds gegen Methylorange zu berücksichtigen, falls man diesen Indicator zum Titriren des Oleums mit Natronlauge benutzt. Nach dem dort Ausgeführten tritt beim Titriren von schwefliger Säure mit Normalnatronlauge der Farbenumschlag des Methylorangens aus Roth in Hellgelb schon ein, wenn folgende Reaction stattgefunden hat:

$$SO_2 + NaOH = NaHSO_3.$$

Stellt man nun dieses Schema mit dem jodometrischen

$$SO_2 + 2J + H_2O = H_2SO_4 + 2HJ$$

zusammen, so sieht man, dass dieselbe Menge SO_2, welche durch 2 Atome Jod oder 2 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung angezeigt wird, durch 1 Mol. NaOH oder 0,1 ccm n-Natronlauge beim Titriren mit Methylorange neutralisirt wird. Demnach entspricht 1 ccm Jodlösung 0,05 ccm Natronlauge. Wurden also bei der jodometrischen Bestimmung der schwefligen Säure a ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung verbraucht, so sind von dem Volumen der verbrauchten Normalnatronlauge 0,05 a ccm abzuziehen, bevor man die Berechnung auf SO_3 ausführt.

Hat man bei der Titration einer bestimmten Menge Oleums n ccm Normalnatronlauge und bei der Titration einer gleichen Menge a ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung verbraucht, so enthält die titrirte Probe $(n - 0{,}05\,a)$ 0,03974 g SO_3, woraus sich der Procentgehalt S an Gesammt-SO_3 berechnet.

Aus a ergiebt sich das in der Probe enthaltene Gewicht SO_2 zu $0{,}00318\,a$, woraus man den Procentgehalt s an SO_2 berechnet. Hat man nun noch durch Abdampfen einer Probe den Glührückstand des Oleums zu r Proc. gefunden, so setzt sich das Oleum zusammen aus:

$$100 = S + s + r + H_2O;$$

woraus

$$H_2O = 100 - (S + s + r).$$

Nach S. 299 entspricht diesem Wassergehalt:

$$[100 - (S + s + r)]\ 4{,}445\ SO_3 \text{ in Form von } H_2SO_4,$$

so dass an freiem Anhydrid vorhanden ist:

$$S - [100 - (S + s + r)]\ 4{,}445 \text{ Proc. } SO_3.$$

Das Methylorange ist nach Lunge[1]) der beste Indicator für die acidimetrische Bestimmung der rauchenden Schwefelsäure. Lackmus ist unbrauchbar, weil bei Gegenwart von schwefliger Säure die Endreaction unbestimmt ist; Phenolphtaleïn ist wegen des unvermeidlichen Kohlensäuregehaltes der Natronlauge kein guter Indicator.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1895, S. 221.

Die folgenden Tabellen über Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des Oleums, sowie über die Bestimmung des Gehaltes eines Oleums an freiem Trioxyd auf grund einer analytischen Bestimmung des gesammten Trioxyds sind der höchst interessanten Veröffentlichung von R. Knietsch „Ueber die Schwefelsäure und ihre Fabrikation nach dem Contactverfahren [1])“ entnommen und wurden im Laboratorium der Badischen Anilin- und Sodafabrik in Ludwigshafen a. Rh. aufgestellt.

Schmelzpunkte der Schwefelsäure und des Oleums von 0 bis 100 Proc. SO_3.

Schwefelsäure				Oleum		
Ges. SO_3 Proc.	Schmelzpunkt	Ges. SO_3 Proc.	Schmelzpunkt	SO_3 frei Proc.	Schmelzpunkt	
1	— 0,6°	69	+ 7,0°	0	+ 10,0°	
2	— 1,0	70	+ 4,0	5	+ 3,5	
3	— 1,7	71	— 1,0	10	— 4,8	
4	— 2,0	72	— 7,2	15	— 11,2	
5	— 2,7	73	— 16,2	20	— 11,0	
6	— 3,6	74	— 25,0	25	— 0,6	
7	— 4,4	75	— 34,0	30	+ 15,2	
8	— 5,3	76 } sog.	— 32,0	35	+ 26,0	
9	— 6,0	77 } 66°	— 28.2	40	+ 33,8	
10	— 6,7	78 } Bé.	— 16,5	45	+ 34,8	
11	— 7,2	79	— 5,2	50	+ 28,5	
12	— 7,9	80	+ 3,0	55	+ 18,4	
13	— 8,2	81	+ 7,0	60	+ 0,7	
14	— 9,0	81,63	+ 10 0	65	+ 0,8	
15	— 9,3	82	+ 8,2	70	+ 9,0	
16	— 9,8	83	— 0,8	75	+ 17.2	
17	— 11,4	84	— 9,2	80	+ 22,0	
18	— 13,2	85	— 11,0	85	+ 33,0	(27,0)*)
19	— 15,2	86	— 2,2	90	+ 34,0	(27,7)
20	— 17,1	87	+ 13,5	95	+ 36,0	(26,0)
21	— 22.5	88	+ 26,0	100	+ 40,0	(17.7)
22	— 31,0	89	+ 34.2			
23	— 40,1	90	+ 34,2			
—	unter	91	+ 25,8			
—	— 40,0	92	+ 14,2			
61	— 40,0	93	+ 0.8			
62	— 20,0	94	+ 4,5			
63	— 11,5	95	+ 14,8			
64	— 4,8	96	+ 20,3			
65	— 4,2	97	+ 29,2			
66	+ 1,2	98	+ 33,8			
67	+ 8,0	99	+ 36,0			
68	+ 8,0	100	+ 40,0			

*) Die eingeklammerten Zahlen bedeuten die Schmelzpunkte des noch nicht polymerisirten, frisch hergestellten Oleums.

Das 100procentige Schwefeltrioxyd in ganz reinem Zustande ist nach R. Weber bei gewöhnlicher Temperatur flüssig; es schmilzt nach

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 4069 (1901).

Tabelle zur Auffindung des Gehaltes des Oleums an freiem SO_3, aus dem analytisch gefundenen Gehalt an gesammtem SO_3.

SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3		SO_3	
Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei	Ges.	frei
81,63	0,0	84.3	14,5	86,9	28,7	89,5	42,8	92,1	57,0	94,7	71,2	97,3	85,3
81,7	0,4	84,4	15,1	87,0	29,2	89,6	43,4	92,2	57,5	94,8	71,7	97,4	85,8
81,8	0,9	84,5	15,6	87,1	29,8	89,7	43,9	92,3	58,1	94,9	72,2	97,5	86,4
81,9	1,5	84,6	16,2	87.2	30,3	89,8	44,5	92.4	58.6	95.0	72,8	97,6	86,9
82.0	2,0	84,7	16,7	87,3	30,9	89,9	45,0	92.5	59.2	95.1	73,3	97,7	87,5
82,1	2,6	84.8	17,2	87 4	31,4	90,0	45,6	92,6	59,7	95,2	73,9	97,8	88.0
82,2	3.1	84,9	17.8	87,5	31,9	90,1	46,1	92,7	60,3	95,3	74,4	97,9	88,6
82,3	3,6	85,0	18.3	87,6	32,5	90,2	46,6	92,8	60,8	95,4	75,0	98,0	89,1
82,4	4,2	85,1	18,9	87,7	33,0	90,3	47,2	92,9	61,3	95,5	75,5	98,1	89,7
82,5	4,7	85,2	19,4	87,8	33,6	90,4	47 7	93,0	61,9	95,6	76,1	98,2	90,2
82,6	5 3	85,3	20,0	87,9	34,1	90,5	48,3	93,1	62,4	95 7	76,6	98,3	90,7
82,7	5,8	85,4	20,5	88,0	34,7	90,6	48.8	93,2	63,0	95,8	77,1	98,4	91,3
82,8	6,4	85,5	21,0	88,1	35,2	90,7	49,4	93,3	63,5	95,9	77,7	98,5	91,8
82,9	6,9	85,6	21,6	88,2	35,8	90,8	49,9	93,4	64,1	96,0	78,3	98.6	92,4
83,0	7,5	85,7	22,2	88,3	36,3	90,9	50,5	93,5	64,6	96,1	78,8	98,7	92,9
83,1	8,0	85,8	22,7	88,4	36,8	91,0	51,0	93,6	65,2	96,2	79,3	98 8	93,5
83,2	8,5	85,9	23.2	88,5	37,4	91,1	51,6	93,7	65,7	96,3	79,9	98,9	94 0
83,3	9,1	86,0	23,8	88,6	37,9	91.2	52,1	93,8	66.2	96,4	80,4	99,0	94,6
83 4	9,6	86,1	24,3	88,7	38,5	91,3	52,6	93,9	66,8	96,5	81,0	99,1	95,1
83,5	10,2	86,2	24,9	88,8	39,0	91,4	53,2	94,0	67,3	96 6	81,5	99,2	95,6
83,6	10,7	86,3	25,4	88,9	39,6	91,5	53,7	94,1	67,9	96.7	82,0	99,3	96,2
83,7	11,3	86,4	26,0	89,0	40,1	91,6	54,3	94.2	68,4	96,8	82,6	99,4	96,7
83,8	11,8	86,5	26,5	89,1	40,6	91,7	54,8	94.3	69,0	96,9	83,1	99,5	97,3
83,9	12,3	86.6	27,0	89,2	41.2	91,8	55,4	94.4	69,5	97,0	83,7	99,6	97,8
84,0	12,9	86,7	27,6	89,3	41,7	91,9	55,9	94.5	70,1	97,1	84,2	99,7	98,4
84,1	13,4	86,8	28,1	89,4	42,3	92.0	56,4	94,6	70,6	97,2	84,8	99,8	98,9
84,2	14,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	99.9	99,5

Knietsch bei 17,7°. Durch Aufnahme geringer Wassermengen steigt der Schmelzpunkt und erreicht bei einem Gehalt von etwa 85 Proc. freiem Trioxyd ein Maximum bei etwa 27°. Diese Angaben beziehen sich jedoch nur auf frisch hergestellte Mischungen, weil länger stehende sich polymerisiren, dann überhaupt nicht mehr schmelzen, sondern erst bei höheren Temperaturen direct sublimiren, indem sie wieder in die gewöhnlichen Modificationen übergehen.

Bestimmung der Schwefelsäure neben Eisen. Fällt man eine mit Salzsäure angesäuerte Lösung, welche Schwefelsäure und Eisenoxydsalz enthält, in der Wärme mit Chlorbaryum, so ist das erzeugte Baryumsulfat stets mehr oder weniger eisenhaltig. Wenn der feuchte Niederschlag auch häufig nicht durch seine Färbung die Gegenwart von Eisen verräth, so erkennt man doch den Eisengehalt an dem lachsfarbigen bis ziegelrothen Aeusseren des geglühten Baryumsulfats.

Bis zum Anfang des Jahres 1899 war keine Methode bekannt, aus eisenhaltigen Lösungen eisenfreies Baryumsulfat zu fällen. Um einen eisenfreien Niederschlag zu erhalten, ging man entweder davon aus, denselben nachträglich zu reinigen, oder man entfernte das Eisen vor der Fällung aus der Lösung. Es wurden aber dann einige Verfahren veröffentlicht, mittelst deren die directe Fällung von reinem Baryumsulfat neben Eisen gelingt. In anbetracht der Wichtigkeit des Gegenstandes und der grossen Anzahl von Controversen, zu welchen diese Frage Anlass gegeben hat, dürfte ein kurzes Eingehen auf die Entwicklung derselben angezeigt sein. Es sollen die Versuche angeführt werden, den Niederschlag zu reinigen, ferner die Methoden, welche auf vorheriger Entfernung des Eisens beruhen, und schliesslich die Methoden, welche eine directe Fällung gestatten.

Die Reinigung des Baryumsulfats von Eisen kann, wie weiter unten ausgeführt wird, nicht an dem geglühten Niederschlage vollzogen werden. Den noch feuchten Niederschlag dadurch von Eisen zu befreien, dass man ihn zunächst mit Schwefelammonium behandelt und darauf das gebildete Schwefeleisen in Salzsäure löst, haben P. Jannasch und Th. W. Richards [1]) vergeblich versucht. Diese Behandlung wäre aber, wie F. W. Küster und A. Thiel [2]) mit Recht betonen, noch aus einem anderen Grunde ganz fehlerhaft. Das Eisen ist, wie unten gezeigt wird, in Verbindung mit Schwefelsäure im Baryumsulfat enthalten. Bei der Umwandlung dieser Verbindung in Schwefeleisen würde somit die in derselben enthaltene Menge Schwefelsäure frei und ausgewaschen werden.

Meineke [3]) hat folgendes Verfahren versucht, in Fällen, wo die Menge des Baryumsulfats nicht sehr gross ist (0,06 bis 0,12 g). Nach-

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 321 (1889). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 98 (1899). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 210 (1899).

dem sich das in Gegenwart eines reichlichen Ueberschusses von Chlorbaryum in der Wärme gefällte Baryumsulfat abgesetzt hat, decantirt man die kalte Flüssigkeit vorsichtig, ohne den Niederschlag aufzurühren, durch ein Filter. Dann verdampft man, wenn es nöthig erscheint, die dem Niederschlage noch anhaftende Flüssigkeit, giebt das Filter, falls es merkliche Mengen des Niederschlages enthält, hinzu und digerirt einige Stunden mit concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade. Die überschüssige Säure wird darauf zum grössten Theil verdampft, 100 bis 150 ccm einer heissen, etwa 1 procentigen Chlorbaryumlösung hinzugefügt, erkalten gelassen und in gewöhnlicher Weise weiter verfahren. Das Verfahren giebt fast rein weisses Baryumsulfat, dennoch sind die Resultate zu niedrig.

Eine Reinigung des feuchten Baryumsulfats ist somit aussichtslos.

Die allerersten Versuche hatten, wie dies am nächsten zu liegen scheint, die Reinigung des geglühten eisenhaltigen Baryumsulfats zum Gegenstande; man schmolz dasselbe mit Alkalicarbonat, filtrirte aus der wässerigen Lösung der Schmelze das Eisenoxyd ab und fällte die Schwefelsäure von neuem. Man fand indess stets zu wenig Schwefelsäure.

Jannasch und Richards (loc. cit.) fanden bei ihren Versuchen, ob es nicht möglich sei, Schwefelsäure bei Gegenwart von Eisen durch einfache Fällung mit Chlorbaryum zu bestimmen, die auffallende Thatsache, dass nach dem Glühen des eisenhaltigen Baryumsulfats der roth gefärbte Glührückstand, trotz des Gehaltes an Eisen, weniger wog, als der angewandten Menge Schwefelsäure entsprach, obgleich im Filtrate vom Baryumsulfat keine Spur Schwefelsäure nachzuweisen war. Die Genannten fanden die Erklärung für diese merkwürdige Erscheinung darin, dass das Eisen im Baryumsulfatniederschlage nicht etwa einfach als Eisenoxyd enthalten ist, sondern in Form einer Verbindung mit Schwefelsäure, aus welcher beim Glühen Schwefelsäure entweicht. Sie haben die entweichende Schwefelsäure durch Erhitzen des Niederschlages in einer Glasröhre direct sichtbar gemacht und durch Reaction nachgewiesen, sowie ferner ermittelt, dass die Menge derselben der Menge des zurückbleibenden Eisenoxyds äquivalent ist ($3\,SO_3 : Fe_2O_3$). Der Gewichtsverlust, den die theoretische Menge Baryumsulfat durch die entweichende Schwefelsäure erleidet, ist somit grösser als ihre Gewichtszunahme infolge der Verunreinigung mit Eisenoxyd.

Diese von Jannasch und Richards gefundene Thatsache zeigt ohne weiteres die Zwecklosigkeit einer Reinigung des geglühten Baryumsulfats durch Schmelzen mit Alkalicarbonat.

Lange vor dieser Entdeckung waren aber schon Methoden, eine von Fresenius, die andere von Lunge, bekannt, welche von dem für den damaligen Stand der Frage einzig richtigen Gesichtspunkte aus

darauf ausgingen, die Schwefelsäure in Abwesenheit des Eisenoxyds zu fällen.

Angeregt durch die Consumenten von Schwefelkiesen, für welche die Frage der genauen Schwefelbestimmung von der grössten Bedeutung ist, arbeitete R. Fresenius im Jahre 1877 eine Methode aus [1]), welche darauf beruht, das Mineral mit einem Gemisch von Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zu schmelzen und die Schwefelsäure im wässerigen, vom Eisenniederschlage abfiltrirten Auszuge der Schmelze zu bestimmen. Diese Methode gilt heute noch als Normalmethode und das derselben zu grunde liegende Princip der Trennung des Eisens ist unanfechtbar. An der Methode selbst konnte nur ausgesetzt werden, dass die Schmelzoperationen im Tiegel für die Technik immerhin etwas Missliches haben, dann aber besonders, dass bei diesem Verfahren auch Sulfate, wie Baryum- und Bleisulfat, welche in den Kiesen vorkommen können, zersetzt werden, so dass deren Schwefelgehalt, welcher für die Schwefelsäurefabrikation werthlos ist, mitbestimmt werde.

Beiden Uebelständen wollte G. Lunge durch sein Verfahren auf nassem Wege abhelfen, welches darin bestand, den Kies mit Königswasser zu oxydiren, die eisenhaltige Lösung mit Chlorbaryum zu fällen und das eisenhaltige Baryumsulfat durch Behandeln mit Salzsäure zu reinigen. Diese Methode lieferte in der Regel niedrigere Resultate als die Schmelzmethode. Während aber Lunge diesen Umstand als einen Vorzug des nassen Verfahrens erklärte, indem dabei die oben erwähnten Sulfate nicht mitbestimmt würden, erblickte Fresenius in den zu niedrig ausfallenden Resultaten einen Verlust an Schwefelsäure, hervorgebracht durch die Löslichkeit des Baryumsulfats in Eisenchloridlösung. Letzterer Einwand fällt aber fort, wenn man kalt filtrirt, da Lunge gezeigt hat, dass Baryumsulfat in kaltem Eisenchlorid unlöslich ist. Jedenfalls war einer der Gründe für die zu niedrigen Resultate Lunge's der später erkannte Verlust an Schwefelsäure beim Glühen des nicht ganz eisenfreien Baryumsulfats.

Lunge [2]) hat darauf das nasse Verfahren dem Schmelzverfahren insofern gleichwerthig zu machen versucht, als er aus der mit Königswasser erhaltenen Lösung das Eisen durch Ammoniak ausfällte und die Schwefelsäure im Filtrat vom Eisenniederschlage bestimmte. Infolge einer später angebrachten Verbesserung ist das Lunge'sche Verfahren denn auch dem Fresenius'schen Schmelzverfahren nicht allein in Bezug auf Genauigkeit gleichwerthig, sondern wird dem letzteren wegen seiner bequemeren Ausführung in der Technik allgemein vorgezogen. Es ist aber ausdrücklich hervorzuheben, dass Lunge sein Verfahren nur für die Kiesanalyse bestimmt hat, d. h. für schwefelreiche Erze, bei welchen, infolge der geringen Einwage (0,5 g) der Eisenniederschlag sich bequem auswaschen lässt, während er für schwefel-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 16, 339 (1877). — [2]) Ibid. 19, 419 (1880).

ärmere Substanzen, z. B. Kiesabbrände, welche eine Einwage von 2,5 g erfordern, ein anderes Verfahren angegeben hat (S. 314).

Die Schmelzmethode von Fresenius ist S. 226 beschrieben worden.

Die Lunge'sche Methode ist S. 225 so weit beschrieben, als es sich um Oxydation und Lösung des Schwefelkieses handelt. Die schliesslich erhaltene salzsaure Lösung wird, falls ein erheblicher Rückstand bleibt, von letzterem durch Filtration getrennt oder bei nur geringem Rückstande direct mit Ammoniak in mässigem Ueberschuss versetzt, so dass die Flüssigkeit nach 10 bis 15 Minuten langem Erhitzen auf 60 bis 70° noch stark nach Ammoniak riecht. Kochen muss vermieden werden. Ist der Ammoniakgeruch nach dem Erhitzen verschwunden oder nur schwach, so enthält der Eisenniederschlag basisches Ferrisulfat, welches, da es sich nicht auswaschen lässt, zu Schwefelsäureverlust Anlass giebt. Die Lösung wird heiss abfiltrirt und das Eisenhydroxyd auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen. Diese Operation lässt sich bei einem von 0,5 g Schwefelkies herrührenden Niederschlage in $^1/_2$ bis 1 Stunde ausführen, wenn man einen nicht zu kleinen Trichter von genau 60° anwendet, in welchem das Filter glatt anliegt, beim jedesmaligen Aufspritzen des heissen Wassers den Niederschlag gründlich aufrührt und dafür sorgt, dass das Trichterrohr stets mit Flüssigkeit ganz angefüllt bleibt.

Das Waschen wird fortgesetzt, bis etwa 1 ccm des Waschwassers, mit Chlorbaryum versetzt, auch nach einigen Minuten keine Reaction auf Schwefelsäure mehr giebt. Beträgt das Gesammtvolumen des Filtrats mehr als 300 ccm, was sich bei einiger Uebung vermeiden lässt, so dampft man bis auf ungefähr dieses Volumen ein, säuert schwach mit Salzsäure an und fällt die kochend heisse Lösung mit einer ebenfalls zum Kochen erhitzten 10procentigen Chlorbaryumlösung. 20 ccm derselben genügen bei einer Einwage von 0,5 g Pyrit. Ein zu grosser Ueberschuss muss vermieden werden, weil sonst die Resultate zu hoch ausfallen. Man lässt den Niederschlag sich absetzen, was etwa eine halbe Stunde erfordert, decantirt durch ein Filter, übergiesst denselben mit 100 ccm siedendem Wasser und decantirt nach einigen Minuten von neuem. Diese Operation wird drei- bis viermal wiederholt, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt, worauf das Baryumsulfat auf das Filter gebracht, getrocknet und geglüht wird. 1 Thl. $BaSO_4$ = 0,1373 Thle. S.

Die Methoden von Fresenius und Lunge, welche beide auf Abscheidung und Entfernung des Eisens vor der Fällung mit Chlorbaryum beruhen, genügten allen Anforderungen, welche man an eine Methode zur Bestimmung der Schwefelsäure neben Eisen in Pyriten stellen konnte. Die erstere wurde (und wird noch) als „Normalmethode" bezeichnet und dient hauptsächlich zu Controlanalysen; die andere Methode von Lunge hat allgemeinen Eingang in die tech-

nischen Laboratorien gefunden, derart, dass der ganze Pyrithandel auf derselben beruht.

Es schien kein Bedürfniss nach einer neuen Methode vorzuliegen, als eine Arbeit von F. W. Küster und A. Thiel[1]) erschien, welche ein neues Interesse an der Frage erweckte. Es war diesen beiden Forschern zum ersten Male gelungen, eisenfreies Baryumsulfat in einer Flüssigkeit zu fällen, ohne das Eisen vorher zu entfernen, und zwar boten sich ihnen von vornherein zwei verschiedene Wege dar, auf welche sie, unter Benutzung der von Jannasch (S. 306) gefundenen Thatsache gekommen waren, indem sie die Ionentheorie auf das Problem anwandten. Der Gedankengang ist folgender: Jannasch hatte erwiesen, dass das Eisen nicht als Oxyd, sondern als Ferrisulfat in das Baryumsulfat eingeht. Ferrisulfat kann sich aber nach der Theorie der Lösungen nur aus einer Lösung abscheiden, welche Ferriionen und Schwefelsäureionen enthält; entfernt man nun eine der Ionenarten (also hier die Ferriionen, auf die es ankommt) aus der Lösung, oder drückt man sie auf eine minimale Concentration herunter, so kann sich kein Ferrisulfat ausscheiden.

Das Entfernen der Ferriionen kann auf zweierlei Weise geschehen: entweder man fällt das Eisen z. B. mit Ammoniak aus, oder man führt es in ein unschädliches complexes Ion über.

Das erstere Verfahren ist das von Lunge (S. 308) benutzte, jedoch mit dem Unterschiede, dass das Eisenhydroxyd nicht abfiltrirt wird, und besteht darin, dass man die Lösung mit Ammoniak alkalisch macht, dann, ohne sich um den Eisenniederschlag zu kümmern, Chlorbaryum hinzufügt und schliesslich das Eisenhydroxyd durch Salzsäure wieder in Lösung bringt. Das ungelöst bleibende Baryumsulfat ist eisenfrei.

Das andere von der Theorie angezeigte Verfahren, das Eisen zum Bestandtheil complexer Ionen zu machen, besteht in der Praxis darin, das Eisen durch Zusatz von Ammoniumoxalat zur Lösung in ein Doppeloxalat überzuführen (in dieser Verbindung wird Eisen auch durch Ammoniak nicht gefällt), alsdann die Schwefelsäure mit Chlorbaryum zu fällen und schliesslich Salzsäure hinzuzufügen. Das gefällte Baryumsulfat ist eisenfrei.

Benutzt man anstatt Ammoniumoxalat Ammoniumtartrat und Ammoniak und verfährt im übrigen wie vorhin, so fällt das Baryumsulfat nicht so rein aus wie beim Oxalatzusatz. Küster und Thiel empfehlen daher das Tartrat nicht.

Im weiteren Verfolg ihrer Untersuchung[2]) kamen Küster und Thiel zu der Annahme, dass sich beim Erhitzen einer Eisenoxyd und Schwefelsäure enthaltenden Lösung, die complexe Eisenverbindung

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 97 (1899). — [2]) Ibid. 22, 424 (1900).

Ferrischwefelsäure, $Fe(SO_4)_2$, bildet, welche, mit dem Baryum zu dem Salz $Ba[Fe(SO_4)_2]_2$ verbunden, in das Baryumsulfat eingeht.

Sie fanden dann durch den Versuch weiter, dass die Bildung dieses Salzes, also die Verunreinigung des Niederschlages durch Eisen, ausser durch die oben angeführten zwei Mittel, noch dadurch verhindert werden kann, dass man die Eisenchlorid und Schwefelsäure enthaltende Lösung in der Kälte mit Chlorbaryum fällt. Der Grund hierfür ist im Sinne der Ionentheorie der, dass in der Kälte die Ferri- und Schwefelsäureionen nicht oder nur in beschränktem Maasse zu Complexen zusammentreten.

Der beregte Zweck, eisenfreies Baryumsulfat zu fällen, mit anderen Worten, die Bildung von Ferrischwefelsäure zu verhindern, kann endlich noch durch ein viertes Mittel erreicht werden. Da nämlich zur Bildung complexer Verbindungen eine messbare Zeit erforderlich ist, so kann diese Bildung nicht stattfinden, wenn man die Fällung so leitet, dass diese Zeit nicht bleibt. Es wird dieses durch die „umgekehrte" Fällung erreicht, indem man also die kalte Eisenchlorid-Schwefelsäurelösung in die siedend heisse Chlorbaryumlösung eintropfen lässt. Hierdurch wird die zu dem heissen Chlorbaryum tropfende Schwefelsäure (welche in der kalten Lösung mit dem Eisen noch nicht Ferrischwefelsäure hat bilden können) so schnell als Baryumsulfat ausgefällt, dass die Zeit zur Bildung des complexen Ions nicht ausreicht.

Dieses sind in grossen Zügen die experimentellen Ergebnisse der Küster-Thiel'schen Untersuchungen. Inwieweit dieselben in der Praxis zu verwerthen sind und ob sie die bewährte Lunge'sche Methode verdrängen werden, dafür liegen noch zu wenig Erfahrungen vor. Küster und Thiel selbst haben die Methoden nicht auf die Analyse von Schwefelkiesen angewandt, da es ihnen, wie sie erklären, mehr darauf ankam, ein bis dahin trotz aller Bemühungen ungelöst gebliebenes analytisches Problem mit Hülfe der neueren Anschauungen zu lösen, als eine Methode auszuarbeiten, nach welcher in der Praxis gearbeitet werden sollte. Ihren Untersuchungen lagen künstlich hergestellte Lösungen von Eisenchlorid und Schwefelsäure von bekanntem Gehalt zu grunde, welche jedoch etwa 2 Atome Eisen auf 3 Atome Schwefel, also ein Verhältniss [1]), wie es ähnlich bei der Schwefelkiesanalyse vorkommt, enthielten, und es können daher die Verfahren im folgenden nur in der von den Genannten selbst beschriebenen Form wiedergegeben werden.

1. **Beseitigung der Ferriionen durch Fällung mit Ammoniak.** 20 ccm Schwefelsäure (= 0,098 g S) und 5 ccm Eisenchloridlösung (= 0,086 g Fe) werden mit 25 ccm Wasser verdünnt und in der Kälte mit 20 ccm Ammoniak (1 Vol. concentrirtes Ammoniak + 9 Vol. Wasser) gefällt. Dann wird unter Umrühren bis nahe zum

---

[1]) Das eigentliche natürliche Verhältniss ist 1 Atom Fe : 2 Atomen S.

Sieden erhitzt, worauf man 15 ccm einer etwa 10 procentigen Lösung von Chlorbaryum durch langsames Eintropfen hinzugiebt. Danach fügt man 8 ccm Salzsäure (etwa 10 procentig) hinzu, lässt die schwach saure Lösung zwei Stunden lang in mässiger Wärme mit dem Baryumsulfat in Berührung, lässt darauf während einer halben Stunde abkühlen und decantirt durch ein Filter. Der Niederschlag wird kalt mit 2 ccm Salzsäure und dann mit 30 ccm siedendem Wasser übergossen. Nach 1/2 stündigem Digeriren wird wieder decantirt und die Behandlung mit Salzsäure und Wasser wiederholt. Dann wird der Niederschlag noch dreimal mit kochendem Wasser durch Decantiren, schliesslich auf dem Filter ausgewaschen und geglüht. Derselbe ist weiss und eisenfrei.

2. Beseitigung der Ferriionen durch Ueberführung derselben in Complexe mit Ammoniumoxalat. 20 ccm Schwefelsäure und 5 ccm Eisenchloridlösung (wie vorhin) werden mit 15 ccm Wasser verdünnt, mit 25 ccm kalt gesättigter Ammoniumoxalatlösung (etwa 4 procentig) versetzt, zum Kochen erhitzt, mit 15 ccm Chlorbaryum gefällt und mit 15 ccm Salzsäure angesäuert. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie vorhin.

3. Verhinderung der Bildung von Ferrischwefelsäure durch Fällung in der Kälte. 50 ccm Schwefelsäure (= 0,137 g S), 10 ccm Eisenchlorid (= 0,153 g Fe, 74 g krystallisirtes Salz im Liter) und 20 ccm Wasser werden kalt mit 20 ccm Chlorbaryum (60 g krystallisirtes Salz im Liter) gefällt (es entspricht dies etwa 15 Proz. $BaCl_2$ mehr, als zur Bildung von $BaSO_4$ erforderlich ist). Man lässt den Niederschlag absetzen, decantirt möglichst vollständig, wäscht dreimal mit kaltem Wasser durch Decantiren, darauf dreimal mit je 1 ccm Salzsäure und 50 ccm kochendem Wasser und zuletzt auf dem Filter mit heissem Wasser vollends aus.

Letztere Methode kann wohl, selbst unter Anwendung von geeignetem Filtrirpapier (Schleicher und Schüll, Nr. 589[3], Blauband), keinen Anspruch auf eine praktische Methode machen.

4. Verhinderung der Bildung von Ferrischwefelsäure durch „umgekehrte" Fällung. 20 ccm Chlorbaryum werden zum Sieden erhitzt; in die nahe beim Siedepunkte erhaltene Lösung wird unter Umrühren das kalte Gemisch von 50 ccm Schwefelsäure und 10 ccm Eisenchlorid eingetropft, wonach man das Glas, in welchem letztere Mischung enthalten gewesen war, noch mit 20 ccm Wasser in mehreren Portionen nachspült. Nach dem Absetzen und vollständigen Erkalten giesst man die Lösung ab, wäscht den Niederschlag zweimal mit kaltem Wasser durch Decantiren und lässt ihn dann einige Stunden lang mit 1 ccm Salzsäure stehen, worauf nach Zusatz von 5 ccm Wasser 1/4 Stunde lang erwärmt wird. Danach giesst man 50 ccm kochendes Wasser auf, welches bis zum Erkalten über dem Niederschlage stehen bleibt, decantirt und wiederholt diese Operation noch zweimal, wonach auf dem Filter ausgewaschen wird. Durch das längere Digeriren des

Niederschlages mit Salzsäure und heissem Wasser wird das vom Baryumsulfat mitgerissene Chlorbaryum entfernt.

Was die Beurtheilung der Küster-Thiel'schen Methoden durch andere Chemiker betrifft (es kommen eigentlich nur die beiden ersteren Verfahren in betracht), so findet Lunge [1]) an denselben keine Vorzüge, welche Grund dazu geben könnten, seine in der Praxis allgemein benutzte Methode durch die neuen Verfahren zu ersetzen.

O. Herting [2]) findet in Bezug auf Genauigkeit einen kaum nennenswerthen Unterschied zwischen der Lunge'schen und den Küster-Thiel'schen Methoden, giebt aber der ersteren den Vorzug. Meineke [3]) erhielt gute Resultate mit der Küster-Thiel'schen ersten Methode; wenn er mit der Lunge'schen Methode niedrigere Werthe erhielt, so ist dazu zu bemerken, dass die vergleichenden Prüfungen nicht an Schwefelkies, sondern an Kiesabbränden gemacht wurden, für welche Lunge seine Methode nicht empfohlen hat. Die zweite Küster-Thiel'sche Methode (Fällen mit Oxalatlösung) hält Wyrouboff [4]) nicht für praktisch, weil Schwefelsäure sich in Gegenwart von Oxalsäure nicht mit Sicherheit bestimmen lässt. Dieser Autor bringt einen Beitrag zur theoretischen Seite der Frage, welcher im Widerspruch zu der Küster-Thiel'schen Theorie steht. Nach ihm und nach Verneuil liegt die Ursache des Mitfällens von Eisen in Folgendem. In einer verdünnten Lösung von Ferrichlorid bildet sich beim Erhitzen in wechselnder Menge eine Verbindung $(Fe_2O_3)_n \cdot 4\,HCl$, worin n mindestens 4 ist, aber mit der Verdünnung und Temperatur wechselt. Fügt man zu einer solchen Lösung ein Alkalisulfat, so fällt das gesammte Eisen in Form der Verbindung $(Fe_2O_3)_n \cdot H_2SO_4$. Setzt man anstatt eines Alkalisulfats Schwefelsäure zu der Eisenchloridlösung, so bildet sich diese Verbindung nicht; sie fällt daher auch nicht beim Erhitzen der Eisenchlorid-Schwefelsäurelösung. Da aber verdünnte Salzsäure die Bildung dieser Verbindung sehr befördert, so fällt letztere mit dem Baryumsulfat zusammen aus, sobald nach dem Zusatz von Chlorbaryum anstatt der freien Schwefelsäure sich Salzsäure in der Lösung befindet [5]).

Es sind nun noch einige andere Methoden zu besprechen, bei welchen die Mitfällung des Eisens neben dem Baryumsulfat dadurch verhindert werden soll, dass man die Ferrilösung durch Behandlung mit Reductionsmitteln in eine Ferrolösung umwandelt.

Jannasch und Richards (loc. cit. S. 326) hatten schon versucht, das Eisenoxyd zunächst durch Zink in salzsaurer Lösung zu redu-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 454 (1899). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 274 und Chem.-Ztg. 23, 768 (1899). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 215 (1899). — [4]) Bull. de la Soc. chim. de Paris [3] 21, 1046 (1899). — [5]) Nach diesen Ausführungen wäre der in Bd. I, S. 468 erwähnte Niederschlag bei der Trennung des Eisens von Mangan durch Natriumsulfat dennoch basisches Ferrisulfat.

circa und dann die Schwefelsäure bei Ausschluss von Luft in einem Kohlendioxydstrome zu fällen. Sie erhielten Niederschläge, welche nur sehr wenig Eisenoxyd, dagegen erhebliche Mengen von Zinkoxyd enthielten. Da auch andere Reductionsmittel, z. B. Natriumamalgam, Magnesium, keine besseren Resultate lieferten, so gaben die Genannten die Versuche auf, eisenfreies Baryumsulfat in Ferrolösungen zu fällen.

O. N. Heidenreich[1]) hat fast weisses Baryumsulfat und auch unter sich übereinstimmende Resultate bei Anwendung der Reductionsmethode auf Schwefelkies erhalten. Die Lösung des Kieses (0,5 g) wurde zur Trockne verdampft, aus dem Rückstande durch wiederholtes Erhitzen mit Salzsäure die Salpetersäure verjagt und die 250 ccm betragende Lösung mit Zink in einem Kolben bis zur gänzlichen Entfärbung erwärmt. Nach dem Abfiltriren wurde die Lösung mit heissem Wasser auf etwa 600 ccm gebracht und kochend heiss mit kochender Chlorbaryumlösung unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses gefällt. Nach 12 stündigem Stehen wurde das Baryumsulfat mit heissem Wasser durch Decantiren ausgewaschen und wie gewöhnlich weiter behandelt. O. Herting[2]) hat das Verfahren dadurch abgekürzt, dass er anstatt mit Zink, mit Zinnchlorür reducirt, wodurch die Reduction in einer halben Minute vollständig ist und das Abfiltriren des Zinks erspart bleibt.

C. Meineke[3]) hat denselben Weg eingeschlagen und bespricht das Verhalten der verschiedenen Reductionsmittel. Sein Zweck war, ein Verfahren aufzufinden, nach welchem sehr geringe Mengen Schwefel neben verhältnissmässig sehr grossen Eisenmengen (also in Eisenerzen, Kiesabbränden, Eisensorten) schnell und sicher bestimmt werden können. Natriumhypophosphit ist ungeeignet, weil es häufig Sulfat enthält, Schwefelwasserstoff hat den Uebelstand, durch Schwefelabscheidung milchig getrübte Lösungen zu erzeugen, ausserdem liegt die Gefahr nahe, dass derselbe unter dem Einfluss von Eisenchlorid beim Erhitzen zu Schwefelsäure oxydirt wird. Jodkalium, im übrigen geeignet, empfiehlt sich wegen seines hohen Preises nicht für die Technik. Zinnchlorür ergab zinnhaltiges Baryumsulfat. Bei Anwendung von Zink erhielt Meineke gute Resultate.

Küster und Thiel[4]) dagegen halten mit Jannasch und Richards eine eisenfreie Fällung von Baryumsulfat auch in Ferrolösungen für aussichtslos. Bei ihren Versuchen mit Zink erhielten dieselben zu wenig Schwefelsäure und zinkhaltiges Baryumsulfat.

Nach dem Mitgetheilten ist daher die directe Fällung der Schwefel-

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 233 (1899). — [2]) Chem.-Ztg. 23, 768 (1899). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 38, 209 (1899). — [4]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 22, 424 (1900).

säure in reducirten Eisenlösungen, wenigstens für die Analyse des Schwefelkieses, nicht zu empfehlen. Es bleiben für exacte Bestimmungen des Schwefels in Schwefelkies nur die Methode von Fresenius als Normal- und Controlmethode, die Methode von Lunge als specielle technische Methode, sowie die Methoden von Küster und Thiele übrig; über die Vorzüge der letzteren bei der Analyse von Kiesen und dergleichen wird die Praxis zu entscheiden haben.

Bestimmung von geringen Mengen von Schwefel neben verhältnissmässig grossen Mengen von Eisen.

Die Abbrände von Schwefelkies, welche der Hauptsache nach aus Eisenoxyd bestehen und nur sehr wenig unverbrannten Schwefel (0,3 bis 6 Proc.) enthalten, können nach dem Verfahren analysirt werden, welches Lunge für die Schwefelbestimmung im Kies angegeben hat, und es geschieht dies auch in den Fällen, wo es auf sehr genaue Resultate ankommt. Da aber von diesem Material eine grössere Menge in Arbeit genommen werden muss (2 bis 3 g), so ist das vollkommene Auswaschen der grossen Mengen von Ferrihydroxyd eine lästige Operation. Auch muss bei der Auflösung anders verfahren werden als bei der Auflösung der Kiese. Die Abbrände enthalten nämlich einen Theil des Schwefels in Form von Eisenmonosulfid, FeS, welches beim Uebergiessen der Probe mit dem Gemisch von 3 Vol. Salpetersäure und 1 Vol. Salzsäure leicht etwas Schwefel als Schwefelwasserstoff abgeben kann. Man häuft daher, nach Lunge[1]), am besten die Substanz in einer Ecke des Erlenmeyer-Kolbens an, übergiesst sie rasch und vollständig mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,4 und fügt erst später einige Tropfen Salzsäure hinzu. Die fernere Behandlung ist dieselbe wie beim Schwefelkies: Entfernen der Salpetersäure durch mehrmaliges Verdampfen mit Salzsäure, Fällen des Eisens mit einem nicht zu geringen Ueberschuss an Ammoniak (um sämmtliche Schwefelsäure in Lösung zu erhalten), Auswaschen mit heissem Wasser auf dem Filter und Fällen des angesäuerten Filtrats mit Chlorbaryum.

Für gewöhnliche technische Zwecke ausreichend ist das einfachere Verfahren auf trockenem Wege von Watson-Lunge (loc. cit.). Dasselbe besteht im allgemeinen darin, die Substanz mit einer gewogenen Menge von Natriumhydrocarbonat, dessen alkalimetrischer Titer festgestellt wurde, zu glühen, wobei der Schwefel in der porösen Masse verbrennt und in Natriumsulfat übergeht:

$$2\,FeS_2 + 4\,Na_2CO_3 + 15\,O = Fe_2O_3 + 4\,Na_2SO_4 + 4\,CO_2,$$

so dass man durch Zurücktitriren des unveränderten Natriumcarbonats den Schwefelgehalt berechnen kann. Man verfährt folgendermaassen:

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 447.

Genau 2 *g* Natriumhydrocarbonat von bekanntem Titer werden in einem Nickeltiegel von etwa 20 ccm Inhalt mit genau 3,183 g der fein gepulverten Abbrände innigst vermischt und im bedeckten Tiegel über einer kleinen Gasflamme, deren Spitze eben den Boden des Tiegels berührt, 10 Minuten lang erhitzt. Dieses Erhitzen hat nur den Zweck, das Hydrocarbonat in poröses Carbonat umzuwandeln. Danach wird wieder umgerührt und der bedeckte Tiegel 15 Minuten lang über einer stärkeren Flamme, aber nicht bis zum Schmelzen der Masse, erhitzt. Die Masse muss zuletzt bis oben hin deutlich rothglühend sein; dunkle Rothgluth genügt nicht.

Nach dem Erkalten entleert man den Tiegel in eine Porcellanschale. War die Operation richtig geleitet, so ist die Masse schwarz und porös, während braunrothe Farbe auf zu gelindes Erhitzen, eine schwarze geschmolzene Masse auf zu starkes Erhitzen deuten würde. Man kocht mit Wasser aus, fügt concentrirte neutrale Kochsalzlösung hinzu, filtrirt und wäscht den Rückstand mit verdünnter Kochsalzlösung bis zum Ausbleiben der alkalischen Reaction aus. Nur durch den Zusatz der Kochsalzlösung (entweder vor oder nach dem Kochen) ist es möglich, ein klares, von Eisenoxyd freies Filtrat zu erhalten (Lunge). Letzteres wird auf Zusatz von Methylorange mit Normalsalzsäure bis zur Rothfärbung titrirt.

Berechnung. 1 ccm *n*-Salzsäure entspricht 0,05266 g Na_2CO_3. Wurden *a* ccm *n*-Salzsäure zum Titriren von 2 g Natriumhydrocarbonat, und *b* ccm zum Zurücktitriren verbraucht, so sind $(a - b)$ 0,05266 g Na_2CO_3 in Na_2SO_4 umgewandelt worden. Hieraus berechnet man den Schwefelgehalt in Procenten mit Hülfe der Proportionen:

$$\overset{Na_2CO_3}{105{,}31} : \overset{S}{31{,}83} = (a - b)\ 0{,}05266 : x;\ (H = 1)$$

und

$$\overset{\text{Substanz}}{3{,}183} : \overset{S}{x} = 100 : y,$$

woraus

$$y = \frac{a - b}{2} \text{ Proc. Schwefel.}$$

Zur Erlangung guter Resultate ist die vorgeschriebene Art und Weise des Erhitzens genau zu beobachten; der dickwandige Nickeltiegel ist hierzu bei weitem besser geeignet als ein dünnwandiger Platintiegel. Während des Erhitzens darf der Tiegel nicht geöffnet und noch weniger in der Masse gerührt werden, damit kein Verlust durch Verstäuben eintritt; bei offenem Tiegel könnte die Masse ausserdem aus schwefelhaltigen Verbrennungsproducten des Leuchtgases Schwefel aufnehmen. Die Kochsalzlösung muss neutral und frei von Calcium- und Magnesiumchlorid sein, weil diese Salze eine entsprechende Menge Natriumcarbonat durch Umsetzung verbrauchen würden.

Bei hohem Zinkgehalt ist diese Methode, nach Lunge, nicht anwendbar, in diesem Falle muss das nasse Verfahren benutzt werden.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten.

Die am meisten angewandte Methode ist die gewichtsanalytische, welche im Fällen mit Chlorbaryum und Wägen des Baryumsulfats besteht. Jedoch sind auch maassanalytische Methoden in Gebrauch. So einfach die Fällung mit Chlorbaryum im Princip erscheint, so verlangt diese Methode dennoch die Beobachtung einiger Vorsichtsmaassregeln, um das Baryumsulfat erstens vollständig, zweitens frei von Beimengungen und drittens in leicht filtrirbarem Zustande zu erhalten. Es ist daher zu berücksichtigen, ob in der zu fällenden Lösung Substanzen enthalten sind, welche erstens die Löslichkeit des Baryumsulfats begünstigen, zweitens vom Baryumsulfat mit niedergerissen werden; drittens ist die Art und Weise, in welcher der Chlorbaryumzusatz erfolgt, von Einfluss auf die Beschaffenheit des Niederschlages.

Einfluss der Gegenwart von Säuren. Da die Fällung immer in Gegenwart von Salzsäure erfolgt, so ist zu beachten, dass nach den Versuchen von R. Fresenius und E. Hintz [1]) bei einem Gehalt von 7 bis 8 Proc. Salzsäure in der Lösung schon ein beträchtlicher Ueberschuss an Chlorbaryum erforderlich ist, um keinen Verlust durch Löslichkeit des Baryumsulfats zu erleiden. Da aber ein zu grosser Ueberschuss an Chlorbaryum seinerseitss die Genauigkeit der Bestimmung beeinträchtigt (s. weiter unten), so darf die zu fällende Lösung nur mässig angesäuert werden [2]). Ein zu grosser Ueberschuss an Salzsäure kann durch Natriumcarbonat (oder durch schwefelsäurefreie Natronlauge) abgestumpft werden. Ein Ueberschuss an Salpetersäure muss unbedingt durch Abdampfen entfernt werden, weil Alkalinitrate nicht allein die Löslichkeit des Baryumsulfats merklich erhöhen, sondern auch, wie weiter unten gezeigt wird, sonst schädlich sind.

Einfluss der Gegenwart von Alkalichlorid, -nitrat und -chlorat. Kommt man in die Lage, überschüssig vorhandene Salzsäure abstumpfen zu müssen, so ist hierzu Natriumcarbonat dem Ammoniak vorzuziehen. Grosse Mengen Salzsäure können jedoch durch Neutralisation deshalb nicht unschädlich gemacht werden, weil die grossen Mengen des entstehenden Chlornatriums ihrerseits lösend auf das Baryumsulfat einwirken [3]) (bei Chlorammonium ist dies in noch

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 35, 170 (1896). — [2]) Bei der Fällung des Baryums durch Schwefelsäure kann der lösende Einfluss dieser Säuren durch überschüssige Schwefelsäure unschädlich gemacht werden, da dieser Ueberschuss für die Fällung nicht nachtheilig ist (vergl. Bd. I, S. 784). — [3]) Fresenius und Hintz, loc. cit. S. 182.

höherem Grade der Fall). Entfernen des Säureüberschusses durch Abdampfen ist daher vorzuziehen [1]).

Handelt es sich um die gewichtsanalytische Bestimmung von reiner Schwefelsäure, z. B. um die Controle einer Normalsäure, so kann die Fällung direct in der nicht abgestumpften Säure vorgenommen werden, ein Verfahren, welches von Jannasch und Richards [2]) sowie von Küster und Thiel [3]) bei ihren Untersuchungen (S. 309) angewandt wurde. Man verdünnt 10 ccm Normalschwefelsäure mit 100 ccm kochendem Wasser, versetzt mit 4 ccm verdünnter Salzsäure und fällt mit einem kleinen Ueberschuss von 10 procentiger Chlorbaryumlösung (13,5 ccm).

Will man jedoch einen Schwefelsäuregehalt in der Salzsäure des Handels bestimmen, so ist nach G. Lunge [4]) die Abstumpfung der Säure mit Natriumcarbonat (oder Natronlauge) unerlässlich; man erhält sonst viel zu niedrige Resultate, weil die freie Salzsäure bei weitem lösender wirkt als das gebildete Chlornatrium. Alkalinitrat erhöht, wie schon erwähnt, die Löslichkeit merklich, Kaliumchlorat nicht; beide Arten von Salzen kommen jedoch nicht in betracht, weil es aus den unten angegebenen Gründen als allgemeine Regel gelten muss, dieselben vorher durch Abdampfen mit Salzsäure zu zerstören.

Ueber die Mitfällung von Eisen ist S. 305 ff. Ausführliches angegeben worden. Das Baryumsulfat hat die Eigenschaft, wenn es in Gegenwart von Kalium- oder Natriumnitrat oder von Kaliumchlorat gefällt wurde, erhebliche Mengen dieser Salze einzuschliessen. Das mitgerissene Kaliumchlorat lässt sich wohl entfernen, indem man das geglühte Baryumsulfat mit verdünnter Salzsäure erhitzt, die letztere fast vollständig verdampft und den Rückstand mit heissem Wasser auswäscht. Die Nitrate lassen sich auf diese Art nicht entfernen. Es bliebe daher nur die umständliche Reinigung durch Schmelzen des Baryumsulfats mit Natriumcarbonat und Wiederfällung der Schwefelsäure in dem mit Salzsäure angesäuerten wässerigen Auszuge der Schmelze übrig (vergl. auch Bd. I, S. 784). Das Sicherste ist daher, Nitrate und Chlorate vor der Fällung durch mehrfaches Eindampfen der sulfathaltigen Lösung oder der Substanz mit Salzsäure zu zersetzen. Chlornatrium verursacht keine Verunreinigung des Niederschlages. Ein grosser Ueberschuss an Chlorbaryum, welcher im allgemeinen der Löslichkeit des Baryumsulfats durch andere Salze entgegenwirkt, ist deshalb zu vermeiden, weil der Niederschlag auch leicht Chlorbaryum einschliesst. Man fügt daher, als allgemeine Regel, Chlorbaryum nur in

---

[1]) Bei der Fällung des Baryums durch Schwefelsäure sind grössere Mengen von Chlorammonium oder Chlornatrium nicht schädlich, weil man den lösenden Einfluss derselben durch grösseren Zusatz von Schwefelsäure unschädlich machen kann (vergl. Bd. I, S. 784). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 39, 327 (1889). — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 98 (1899). — [4]) Chem. Ind. 1881, S. 348.

mässigem Ueberschuss hinzu. Bei Gegenwart von Salpetersäure fällt das Baryumsulfat, infolge Mitreissens von Baryumnitrat, sehr verunreinigt nieder, ein Grund mehr, die Salpetersäure zu entfernen.

Der Niederschlag von Baryumsulfat setzt sich langsamer ab als irgend ein anderer Niederschlag, wenn man nicht besondere Kunstgriffe anwendet, um ihn gleich in körniger Form abzuscheiden. Zunächst ist die Lösung des Sulfates entsprechend zu verdünnen, um ein möglichst schnelles Absetzen zu erzielen. Die Gegenwart von Chlornatrium wirkt günstig auf die Abscheidung ein. Die Fällung muss ferner in siedend heisser Lösung vorgenommen werden. Ueber die Art und Weise, das Chlorbaryum zuzusetzen, werden verschiedene Vorschriften gegeben. Lunge setzt, wie S. 308 beschrieben, zu der siedend heissen Lösung, nachdem er die Lampe entfernt hat, die ebenfalls siedend heisse 10 procentige Lösung von Chlorbaryum langsam aber fortwährend unter beständigem Umrühren hinzu, so dass der Zusatz 1 bis 2 Minuten in Anspruch nimmt. Lunge hat mehrfach durch vergleichende Versuche gezeigt, dass das von Gladding empfohlene secundenweise Zutröpfeln aus einer Bürette unnöthig ist. Ein ebenso gutes Resultat erzielt man aber auch, wenn man zu der im Kochen erhaltenen Sulfatlösung die kalte Chlorbaryumlösung tropfenweise zusetzt und das Kochen unter Umrühren noch kurze Zeit fortsetzt. Die weitere Behandlung des Niederschlages ist S. 308 und das Glühen des reinen Baryumsulfats Bd. I, S. 783 angegeben.

Will man zur grösseren Sicherheit das Baryumsulfat auf lösliche Verunreinigungen prüfen, so verfährt man nach R. Fresenius in folgender Weise. Man erwärmt den Niederschlag nach dem Wägen mit verdünnter Salzsäure längere Zeit auf dem Wasserbade, giesst durch ein kleines Filter ab und wäscht durch Decantation mit siedendem Wasser aus. Da die Salzsäure aber auch etwas Baryumsulfat gelöst haben kann, so verdampft man die Waschflüssigkeiten fast zur Trockne, fügt Wasser hinzu und filtrirt die geringe Menge von Baryumsulfat auf das kleine Filter, welches nach dem Auswaschen und Trocknen mit dem grösseren Filter zusammen verascht wird. Den mit der Filterasche vereinigten Niederschlag glüht man von neuem und erkennt an einer etwaigen Gewichtsabnahme, ob fremde Salze zugegen waren.

Eine Verunreinigung des Baryumsulfats mit Platin kann stattfinden, wenn der Herstellung der Sulfatlösung ein längeres oxydirendes Schmelzen einer Substanz mit Alkalicarbonat und -nitrat oder -chlorat vorausgegangen ist. Die Reinigung kann in diesem Falle nur durch Schmelzen des geglühten Baryumsulfats mit reinem Natriumcarbonat bewirkt werden.

Maassanalytische Bestimmung der Schwefelsäure in Sulfaten.

Von den vielen in Vorschlag gebrachten Titrirmethoden für die Bestimmung der gebundenen Schwefelsäure ist die von R. Wildenstein[1]) noch immer eine der besten. Man wendet sie indess in der Technik nur da an, wo es sich um häufig wiederkehrende Arbeiten handelt. Für genaue Bestimmungen lässt sich die gewichtsanalytische Methode durch keine einfache Titrirmethode ersetzen.

Die Methode besteht darin, die Schwefelsäure durch eine gemessene Menge Chlorbaryumlösung von bekanntem Gehalt, von welcher ein Ueberschuss angewandt wird, zu fällen und diesen Ueberschuss durch eine Lösung von Kaliumchromat, welche der Chlorbaryumlösung äquivalent ist, zurückzumessen. Die Endreaction siehe weiter unten bei der Ausführung. Diese Lösungen haben den Vorzug, dass sie sich aus leicht rein zu erhaltenden Salzen durch einfache Wägung herstellen lassen.

Bereitung und Prüfung der Titrirflüssigkeiten. Um eine Chlorbaryumlösung darzustellen, von welcher 1 ccm 0,02 g SO_3 entspricht, hat man gemäss dem Schema:

$$\underset{79{,}47\,SO_3}{H_2SO_4} + \underbrace{BaCl_2 + 2\,H_2O}_{242{,}52} = BaSO_4 + 2\,HCl + 2\,H_2O$$

und der Proportion:

$$79{,}47 : 242{,}52 = 0{,}02 : x, \quad \text{woraus} \quad x = 0{,}061034,$$

61,034 g krystallisirtes Chlorbaryum zu 1 Liter zu lösen.

Der Chromatlösung, welche aus Kaliumdichromat bereitet wird, giebt man eine solche Stärke, dass 2 ccm derselben 1 ccm der Chlorbaryumlösung ausfällen:

$$\underbrace{2(BaCl_2 + 2\,H_2O)}_{2\,.\,242{,}52} + \underset{292{,}28}{K_2Cr_2O_7} = 2\,BaCrO_4 + 2\,KCl + 2\,HCl + 4\,H_2O$$

$$2\,.\,242{,}52 : 292{,}28 = \frac{61{,}034}{2} : x; \quad x = 18{,}389.$$

Man löst also 18,389 g $K_2Cr_2O_7$ in Wasser, fügt zur Umwandlung in normales Chromat Ammoniak hinzu, bis die rothe Farbe in Blassgelb übergeht, und verdünnt auf 1 Liter.

Zunächst prüft man, ob 1 ccm Chlorbaryum wirklich von 2 ccm der Chromatlösung gefällt wird, indem man 10 ccm der Chlorbaryumlösung mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und 20,4 ccm Chromatlösung (also einen Ueberschuss) hinzufügt. Nach dem Absetzen des Niederschlages muss die Flüssigkeit gelblich gefärbt erscheinen. Rührt die Gelbfärbung genau von den überschüssig zu-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 323 (1861).

gefügten 0,4 ccm Chromatlösung her, so muss die Lösung auf Zusatz von genau 0,2 ccm Chlorbaryum wieder farblos werden.

Ausführung der Bestimmung. Man bringt die Substanz in ein Kölbchen von etwa 200 ccm Inhalt, löst in etwa 50 ccm Wasser, erhitzt zum Sieden und lässt Chlorbaryumlösung zulaufen, bis man sicher ist, dass alle Schwefelsäure gefällt ist, vermeidet aber einen zu grossen Ueberschuss. Darauf kocht man $^1/_2$ bis 1 Minute und fügt, falls die Lösung sauer reagirt, kohlensäurefreies Ammoniak bis zum Vorwalten hinzu. Zu der siedend heissen Flüssigkeit lässt man dann, gleichgültig, ob dieselbe trübe ist oder nicht, Chromatlösung in Mengen von je 0,5 ccm zufliessen, bis die überstehende Flüssigkeit, welche sich jetzt rasch klärt, deutlich gelb gefärbt ist, worauf man die Chromatlösung bis zur gänzlichen Entfärbung zutröpfelt. Mit einigen Zehntel-Cubikcentimetern wird dies gewöhnlich erreicht; man thut indess gut, den Niederschlag vor jedem neuen Zusatze sich absetzen zu lassen, um die Entfärbung der über dem gefärbten Niederschlage stehenden Flüssigkeit besser erkennen zu können.

Wurden *a* ccm Chlorbaryum und *b* ccm Chromat verbraucht, so enthält die Probe: $\left(a - \frac{b}{2}\right)$ 0,02 g SO_3.

Da ein etwaiger Kohlensäuregehalt des Ammoniaks eine Fällung von Baryumcarbonat und somit einen Fehler veranlassen würde, so setzt E. Fleischer[1]), welcher die Methode eingehend geprüft und noch erweitert hat, vor dem Kochen ein paar Tropfen Chlorcalcium hinzu. Bei der Anwendung der Methode auf Magnesium-, Zink-, Cadmiumsulfat löst man die Substanz unter Zusatz von Salmiak in Ammoniak und verfährt, wie vorhin angegeben.

In Gegenwart von Alkalitartrat oder -citrat ist die Methode nicht anwendbar, weil dieselben Baryumchromat auflösen.

Analyse des Sulfats der Sodafabriken.

Dasselbe enthält ausser normalem Natriumsulfat noch Natriumhydrosulfat, Salzsäure, sowie Eisen- und Thonerdesalze, wodurch die saure Reaction des Productes bedingt wird, ferner Chlornatrium, Kalk, Magnesia und in Wasser unlösliche Verunreinigungen. Für die tägliche Betriebscontrole wird ausser dem Chlornatriumgehalt nur die Gesammtacidität bestimmt, d. h. man neutralisirt die Lösung des Sulfats mit Normalnatronlauge und berechnet den Gesammtlaugeverbrauch auf SO_3.

Nach Lunge[2]) löst man 20 g Sulfat zu 250 ccm und titrirt 50 ccm der Lösung auf Zusatz von Lackmustinctur oder Methylorange mit

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. **113**, 312 (1872). — [2]) Chem.-techn. Unters.-Meth. I, S. 352 (1899).

Normalnatronlauge bis zur Neutralisation. Was die Berechnung anlangt, so mag bei dieser Gelegenheit auf den Unterschied hingewiesen werden, welcher sich für die Praxis ergiebt, je nachdem man mit Normallösungen auf der Grundlage H = 1 oder O = 16 oder mit empirischen Lösungen arbeitet. Eine Normalnatronlauge, auf der Grundlage H = 1 bereitet, enthält nach S. 282 in 1 ccm 0,03976 g NaOH und entspricht nach der Gleichung:

$$\underset{2\,.\,39,76}{2\,NaOH} + \underset{SO_3 = 79,47}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

$$\frac{0,07947}{2} = 0,03974\text{ g } SO_3.$$

Werden n ccm derselben zur Neutralisation der oben angewandten 4 g Sulfat verbraucht, so ist der Procentgehalt an Säure (ausgedrückt in SO_3) gleich $\frac{3,974\,n}{4}$ Proc. SO_3. Um diese Rechnung zu umgehen, müsste man 3,974 g Sulfat, anstatt 4 g zur Titration verwenden, also 5 . 3,974 = 19,87 g Sulfat, anstatt 20 g auflösen zu 250 ccm. Die obige Formel für den Procentgehalt an SO_3 wäre alsdann $\frac{3,974}{3,974}\,n$ oder n Proc., d. h. jeder Cubikcentimeter Lauge entspricht unter den gegebenen Versuchsbedingungen 1 Proc. SO_3.

Wird die Normalnatronlauge auf der Grundlage O = 16 bereitet, so enthält dieselbe 40,06 g NaOH im Liter.

Nach der Gleichung

$$\underset{2\,.\,40,06}{2\,NaOH} + \underset{SO_3 = 80,06}{H_2SO_4} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

entspricht alsdann 1 ccm Lauge 0,04003 g SO_3.

Werden 20 g Sulfat eingewogen und 4 g zur Titration benutzt, so wäre das Resultat $\frac{4,003}{4}\,n$ Proc. SO_3. Zur Vereinfachung der Formel müsste man in diesem Falle 5 . 4,003 = 20,015 g Sulfat zu 250 ccm auflösen.

Eine **empirische** Lauge, welche bei der Einwage von genau 20 g die Procente SO_3 direct durch die Zahl der verbrauchten Cubikcentimeter angiebt, müsste demnach so eingestellt werden, dass 1 ccm derselben genau 0,04 g SO_3 entspricht.

Will man die durch die Eisen- und Thonerdesalze bedingte Acidität nicht mit bestimmen, so titrirt man, ohne Zusatz eines Indicators, bis die ersten Flocken eines bleibenden Niederschlages von Ferri- bezw. Aluminiumhydroxyd erscheinen, welche die Sättigung der freien Säure und des Natriumhydrosulfats anzeigen.

Zur **Bestimmung des Chlornatriums** versetzt man 50 ccm der vorhin dargestellten Lösung mit dem zur Neutralisation erforderlichen, aus der vorherigen Bestimmung bekannten Volumen Normal-

natronlauge, fügt einige Tropfen Kaliumchromatlösung hinzu und titrirt mit $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung (1 ccm = 0,016869 g $AgNO_3$ = 0,005806 g NaCl, H = 1), bis der Niederschlag von Chlorsilber nach dem Umschütteln schwach rosa gefärbt erscheint. Wurden *n* ccm Silberlösung zugesetzt, so enthalten die 4 g Sulfat 0,005806 *n* g NaCl oder 0,145 *n* Proc. NaCl. Das Nähere siehe bei „Chlor".

Für die Eisen- und Aluminiumbestimmung löst man 10 g Sulfat und titrirt in der Hälfte der Lösung das Eisen, nach der Reduction mit Zink und Schwefelsäure, mit Chamäleon (Bd. I, S. 447 ff.). Sehr geringe Mengen von Eisen werden nach S. 292 colorimetrisch bestimmt.

In der anderen Hälfte der Lösung bestimmt man die Summe der Oxyde des Eisens und des Aluminiums und berechnet letzteres aus der Differenz (vergl. Bd. I, S. 568, 4).

Bestimmung des Kalks und der Magnesia. Man erwärmt 10 g Sulfat auf Zusatz von etwas Salzsäure, bis alles Lösliche gelöst ist, fügt Salmiak und Ammoniak hinzu und bestimmt im Filtrate den Kalk nach Bd. I, S. 794, 2.

Im Filtrate von Calciumoxalat wird die Magnesia nach Bd. I, S. 830 bestimmt.

Kommt es auf die Kenntniss des Gehalts an Natriumsulfat (z. B. für den Glasfabrikanten) an, so löst man 1 g Substanz auf, fällt Eisen, Aluminium und Kalk durch Zusatz von Salmiak, Ammoniak und Ammoniumoxalat, filtrirt und verdampft das Filtrat in der Platinschale auf Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure und bestimmt das Gewicht des nach Bd. I, S. 856 bezw. 848 geglühten Sulfats. Dasselbe enthält indess das Chlornatrium in Form von Sulfat sowie das Magnesiumsulfat, deren Mengen, aus den vorhergehenden Bestimmungen berechnet, abzuziehen sind (1 NaCl = 1,2152 Na_2SO_4; 1 MgO = 2,984 $MgSO_4$). Die Differenz ist das Gewicht des in 1 g Substanz enthaltenen Na_2SO_4.

Ein schnelleres Verfahren, weil dasselbe die Kenntniss des Magnesiagehaltes nicht voraussetzt, ist das von Isbert und Venator[1]) angegebene. Man löst etwa 2 g Sulfat in möglichst wenig heissem Wasser, fügt etwas Ammoniak und hierauf Ammoniumcarbonat hinzu, bis kein weiterer Niederschlag mehr entsteht. Letzterer wird abfiltrirt, in Salzsäure gelöst und auf die angegebene Art nochmals gefällt, wonach man mit heissem Wasser auswäscht. Derselbe enthält das Unlösliche, Eisen und Aluminiumhydroxyd, sowie Calcium- und Magnesiumcarbonat, während die Lösung das Natriumsulfat, Chlornatrium und die freie Säure an Ammoniak gebunden enthält. Zur Umwandlung des Chlornatriums in Sulfat setzt man für den Fall, dass nicht Ammoniumsulfat

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 66.

genug vorhanden ist, eine geringe Menge Schwefelsäure oder Ammoniumsulfat hinzu, verdampft und glüht wie vorhin und zieht die durch Titration gefundene Menge Chlornatrium, in Natriumsulfat umgerechnet, ab.

Ueberschwefelsäure (Perschwefelsäure) und Persulfate.

Das Schwefelheptoxyd, S_2O_7, bildet eine klebrige Flüssigkeit, welche bei 0° unter Bildung von Körnchen, Nadeln oder Blättchen erstarrt. Dieselbe ist leichtflüchtig und zersetzt sich beim Aufbewahren allmählich, schnell beim Erhitzen in Schwefeldioxyd und Sauerstoff.

Wasser zersetzt das Heptoxyd nach der Gleichung:

$$2\,S_2O_7 + 4\,H_2O = 4\,H_2SO_4 + O_2.$$

Die dem Heptoxyd entsprechende Säure ist unbekannt. Dagegen werden deren Salze jetzt in grossen Mengen dargestellt und technisch verwerthet. Dieselben leiten sich ab von der hypothetischen Säure $H_2S_2O_8$. Das trockene Kaliumpersulfat zersetzt sich beim Erhitzen unter Bildung von Kaliumsulfat, Schwefeltrioxyd und Sauerstoff:

$$2\,K_2S_2O_8 = 2\,K_2SO_4 + 2\,SO_3 + O_2.$$

Das Kaliumpersulfat $K_2S_2O_8$ besitzt von allen bis jetzt untersuchten Salzen die geringste Löslichkeit. 100 Thle. Wasser von 0° lösen 1,77 Thle. des Salzes. Die Lösung zeigt neutrale Reaction. Sie zersetzt sich allmählich, schneller beim Erhitzen, unter Bildung von Kaliumsulfat und Freiwerden von Sauerstoff:

$$2\,K_2S_2O_8 + 2\,H_2O = 2\,K_2SO_4 + 2\,H_2SO_4 + O_2.$$

Die Lösung des Kaliumpersulfats besitzt stark oxydirende Eigenschaften: Ferrosulfat wird zu Ferrisulfat oxydirt; Lösungen von Silber-, Kupfer-, Mangan-, Kobalt- und Nickelsalzen liefern beim Erwärmen mit Kaliumpersulfat sämmtlich Niederschläge der höheren Oxyde dieser Metalle. Salzsäure entwickelt Chlor, Jodkalium wird unter Abscheidung von Jod zersetzt und Alkohol zu Aldehyd oxydirt.

Das Ammoniumpersulfat ist weit löslicher als das Kaliumsalz; 100 Thle. Wasser von 0° lösen 58,2 Thle. desselben auf. Das Baryumpersulfat, $BaS_2O_8 + 3\,H_2O$, löst sich leicht in Wasser, weshalb Lösungen von Persulfaten mit Chlorbaryum keine Fällung geben. Das Bleisalz, $PbS_2O_8 + 3\,H_2O$, ist an der Luft zerfliesslich.

Quantitative Bestimmung der Persulfate.

Bei der Werthbestimmung von Persulfaten kommt es auf Ermittelung ihres Gehaltes an wirksamem Sauerstoff, also des Oxydationswerthes an.

Durch Umkrystallisiren von technischem Kaliumpersulfat erhält man ein genügend reines Salz, dessen Lösung mit Chlorbaryum nur

eine opalisirende Trübung giebt. Ein solches Salz wird am einfachsten durch Glühen im Platintiegel bis zur Gewichtsconstanz analysirt, wobei das Anwärmen zur Verhütung von Decrepitation vorsichtig geschehen muss. Aus dem aus Kaliumsulfat bestehenden Glührückstande lässt sich die Zusammensetzung des Persulfats berechnen.

Die Gehaltsbestimmung eines beliebigen Salzes wird auf maassanalytischem Wege durch Hinzufügen einer bekannten Menge von Ammoniumferrosulfat und Zurücktitriren des nicht oxydirten Eisenoxyduls mit Chamäleon bestimmt. Nach den Versuchen von M. Le Blanc und M. Eckardt[1]) sind dabei folgende Punkte zu berücksichtigen.

Die Oxydation des Eisenoxyduls durch Persulfat verläuft bei gewöhnlicher Temperatur langsam; sie erfolgt um so schneller, je grösser der Ueberschuss an Eisenoxydul ist. Sie verläuft auch bei geringem Ueberschuss schnell, wenn man bei erhöhter Temperatur arbeitet.

Zur Ausführung des Versuches löst man das betreffende Salz, z. B. etwa 2,5 g Kaliumpersulfat, in Wasser und füllt zu 100 ccm auf. Von dieser Lösung nimmt man 10 ccm heraus, versetzt mit 5 ccm Schwefelsäure (spec. Gew. 1,16) und darauf mit einem solchen, genau gemessenen Volumen von Ammoniumferrosulfatlösung (etwa 30 g im Liter), dass 1 bis 10 ccm derselben im Ueberschuss bleiben.

Die Eisenlösung ist mit einer Permanganatlösung (etwa 2,4 g im Liter) eingestellt. (Der genaue Titer der letzteren ist natürlich nach den bekannten Methoden Bd. I, S. 448 ff. festgestellt worden.) Nach dem Zusatz der Eisenlösung fügt man etwa 100 ccm destillirtes Wasser von 70 bis 80° hinzu und titrirt sofort den Ueberschuss an Eisenoxydul mit der Chamäleonlösung zurück.

Nach der Gleichung:

$$\underset{174,82}{S_2O_7} + \underset{2.55,6}{2\,FeO} = 2\,SO_3 + Fe_2O_3$$

entspricht 1 g Eisen 1,572 g S_2O_7 [= 2,413 g $K_2S_2O_8$ = 2,037 g $(NH_4)_2S_2O_8$] oder 15,88 g O (H = 1).

Bewirkt man die Temperaturerhöhung der Mischung vor dem Zurücktitriren nicht, wie angegeben, durch Hinzufügen von warmem Wasser, sondern durch Erwärmen, so muss die Luft im Kolben während des Erwärmens durch Kohlendioxyd verdrängt werden.

Dieselben Resultate, wie in der erwärmten Lösung, erhält man in der kalten Lösung, wenn man die Mischung des Persulfats mit der Eisenoxydullösung nach dem Verdünnen mit 100 ccm Wasser eine halbe Stunde bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Kohlendioxydatmosphäre (oder auch ohne Kohlendioxyd einfach im geschlossenen Kolben) stehen lässt und dann mit Permanganat zurücktitrirt.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 5, 355 (1899).

Wollte man in einer nicht erwärmten Lösung sofort zurücktitriren, so müsste man einen Ueberschuss an Eisenlösung von wenigstens 100 ccm hinzufügen, um noch ein annäherndes Resultat zu erhalten.

G. H. Mondolfo[1]) führt die Bestimmung auf jodometrischem Wege aus. 2 bis 3 g der Probe werden in kaltem Wasser gelöst, die Lösung auf 100 ccm verdünnt und 10 ccm derselben auf Zusatz von überschüssigem Jodkalium (0,25 bis 0,5 g) in einer Druckflasche 10 Minuten im Luftbade auf 60 bis 80° erwärmt. Das ausgeschiedene Jod wird mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung, gegen Ende auf Zusatz von Stärke, titrirt.

Die Zersetzung verläuft nach dem Schema:

$$\underset{268,42}{K_2S_2O_8} + 2\,KJ = 2\,K_2SO_4 + \underset{2.125,9}{J_2},$$

wonach also 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat (= 0.01259 g J) 0,01342 g $K_2S_2O_8$ oder 0,01133 g $(NH_4)_2S_2O_8$ entspricht.

E. Rupp[2]) gründet die Bestimmung der Persulfate ebenfalls auf die Ermittelung des ausgeschiedenen Jods, lässt aber die Persulfatlösung auf die mit verdünnter Schwefelsäure (5 ccm zu 20 ccm der Lösung) angesäuerte Jodlösung einwirken, wozu zwei Stunden erforderlich sind. Die Zersetzungsgleichung ist im Wesentlichen der obigen gleich:

$$K_2S_2O_8 + 2\,KJ + 2\,H_2SO_4 = 4\,KHSO_4 + J_2.$$

---

[1]) Chem.-Ztg. 23, 699 (1899). — [2]) Arch. d. Pharm. 238, 156 (1900).

Chlor.

Qualitativer Nachweis.

Chlor im gasförmigen Zustande ist an seiner gelbgrünen Farbe, dem erstickenden Geruch und der bleichenden Wirkung auf Pflanzenfarben zu erkennen. 1 Vol. Wasser löst bei 10° und 760 mm Druck 2,585 Vol., bei 25° nur 1,95 Vol. Chlorgas (reducirt auf 0° und 760 mm Druck)[1]. Das Chlorwasser hat die oben erwähnten Eigenschaften des Gases; es zersetzt sich durch Einwirkung des Lichtes unter Entbindung von Sauerstoff:

$$2\,Cl + H_2O = 2\,HCl + O.$$

Die empfindlichste Reaction beruht auf der Zersetzung des Jodkaliums durch Chlor, wonach also eine mit Jodkalium versetzte Stärkelösung blau gefärbt wird. Salpetrige Säure, sowie andere das Jodkalium zersetzende Substanzen, z. B. Eisenchlorid, dürfen natürlich nicht zugegen sein. Ein Ueberschuss an Chlorgas bezw. Chlorwasser muss vermieden werden, weil sich sonst Chlorjod, JCl_3, oder Jodsäure

$$J + 5\,Cl + 3\,H_2O = HJO_3 + 5\,HCl$$

bilden, welche die Stärke nicht blau färben. Auf letzteren Reactionen beruht der Nachweis von Brom neben Jod (s. bei Brom): Man fügt so viel Chlorwasser hinzu, dass das Jod in die erwähnten Verbindungen übergeführt und das Brom frei wird. Letzteres wird erst durch einen viel grösseren Ueberschuss von Chlor in farbloses Chlorbrom umgewandelt.

Die Reaction auf Chlor kann auch mittelst eines mit Jodkalium und Stärkekleister getränkten Papierstreifens angestellt werden.

Blaue Indigolösung wird durch Chlor entfärbt; man wendet eine nur schwach blau gefärbte Indigolösung an, wenn es sich um Nachweis kleiner Mengen von Chlor handelt. Stark gefärbte Indigolösung wird durch das bei der Reaction gebildete Isatin

$$C_{16}H_{10}N_2O_2 + 4\,Cl + 2\,H_2O = 2\,C_8H_5NO_2 + 4\,HCl$$

stark gelb gefärbt.

---

[1]) Landolt u. Börnsten's Tabellen. 2. Aufl. (1894).

In Chloriden und in Salzsäure wird das Chlor in der Regel durch eine Lösung von Silbernitrat nachgewiesen. Die Eigenschaften des Silberchlorids sind Bd. I, S. 1 beschrieben worden. Die Reaction wird stets in mit Salpetersäure angesäuerter Lösung angestellt, um den in verdünnter Salpetersäure unlöslichen Chlorsilberniederschlag von anderen in Wasser unlöslichen Silberverbindungen zu unterscheiden.

Das Chlor kann aber nicht in allen Chloriden ohne weiteres mit Silberlösung nachgewiesen werden; dieses ist der Fall bei reducirenden Chloriden, z. B. Stannochlorid, in dessen Lösung wohl Chlorsilber, aber gleichzeitig, infolge der reducirenden Wirkung, auch Silber gefällt wird. Aus Platinchlorid und Goldchlorid fällt Silbernitrat gelb gefärbte Doppelverbindungen, aus Quecksilberchlorid und grünem Chromchlorid wird das Chlor nur unvollständig gefällt. Um in diesen Chloriden das Chlor nachzuweisen, mengt man dieselben mit Kaliumdichromat oder besser mit Chromtrioxyd und concentrirter Schwefelsäure und destillirt das Gemisch aus einer kleinen tubulirten Retorte oder einem Siedekolben, ohne Zwischenschaltung eines Kühlers, in eine Vorlage, z. B. ein Peligotrohr, über, welches eine kleine Menge Kali- oder Natronlauge enthält. Es bildet sich dabei Chromylchlorid, CrO_2Cl_2:

$$4\,NaCl + K_2Cr_2O_7 + 6\,H_2SO_4$$
$$= 2\,CrO_2Cl_2 + 2\,KHSO_4 + 4\,NaHSO_4 + 3\,H_2O,$$

welches in Form von braunrothen Dämpfen übergeht und sich mit dem Alkali in der Vorlage zu Chromat umsetzt, so dass die Lauge gelb gefärbt erscheint:

$$CrO_2Cl_2 + 4\,NaOH = Na_2CrO_4 + 2\,NaCl + 2\,H_2O.$$

Um auf diese Weise sehr geringe Mengen von Chlor nachzuweisen, prüft man die Flüssigkeit in der Vorlage auf Chrom.

Diese Reaction gelingt auch mit den durch Schwefelsäure in der Wärme schwer angreifbaren Chloriden des Silbers und des Quecksilbers. Man erkennt jedoch in den in Wasser und Salpetersäure unlöslichen bezw. schwer löslichen Chloriden, Silber-, Mercuro- und Bleichlorid, das Chlor einfacher durch Schmelzen der Substanz mit Kaliumnatriumcarbonat und Versetzen der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze mit Silbernitrat.

Mengt man ein Chlorid mit Mangansuperoxyd und erhitzt die Mischung mit Schwefelsäure, so entwickelt sich Chlor, welches an seinen S. 326 erwähnten Eigenschaften und Reactionen erkannt wird.

Als Fällungsreactionen sind noch zu erwähnen der weisse, in Wasser und Säuren unlösliche Niederschlag von Mercurochlorid, welcher auf Zusatz von Mercuronitrat entsteht, ferner der durch Bleinitrat oder -acetat erzeugte weisse, in 135 Thln. kaltem Wasser lösliche Niederschlag von Bleichlorid, sowie der weisse Niederschlag von Thallochlorid, welcher beim Zufügen einer Lösung von Thallosulfat entsteht (vergl. Bd. I, S. 668). Alle diese Reactionen haben, zum Theil wegen

der Löslichkeit der betreffenden Niederschläge (in Wasser), nicht die Bedeutung für den Nachweis des Chlors in Chloriden, wie die Silberreaction.

Zum Nachweis von Salzsäure in Chlorwasser schüttelt man letzteres mit metallischem Quecksilber bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, filtrirt das entstandene Quecksilberchlorür sowie das überschüssige Quecksilber ab und erkennt die Salzsäure im Filtrate an dessen saurer Reaction.

Um freies Chlor in der Salzsäure zu erkennen, fügt man die Säure zu schwach blauer Indigolösung, welche bei Anwesenheit von Chlor entfärbt wird (S. 326). Ist die Salzsäure frei von Eisenchlorid, so kann man dieselbe auch zu einer mit Jodkalium versetzten Stärkelösung fügen und das Chlor an der Blaufärbung der letzteren erkennen.

Quantitative Bestimmung des freien Chlors.

Chlor im gasförmigen Zustande oder in Lösung wird nur auf maassanalytischem Wege bestimmt.

1. Auf jodometrischem Wege. Bei der Bestimmung von gasförmigem Chlor kann es sich um solches handeln, welches gemischt mit anderen Gasen in einem grösseren Raume vertheilt ist, z. B. in den Kammern der Chlorkalkfabriken, oder um die Gesammtmenge von Chlor, welche aus einer chlorhaltigen Substanz durch Zersetzung und Destillation ausgetrieben wird. Im ersteren Falle saugt man das Gasgemisch durch eine Lösung von überschüssigem Jodkalium (1 : 10) und misst das durchgesaugte Volumen Gas an dem ausgelaufenen Wasser des Aspirators. Es muss so viel Jodkaliumlösung vorhanden sein, dass eine klare braune Lösung entsteht. Im zweiten Falle leitet man die Producte der Destillation in eine mit überschüssiger Jodkaliumlösung beschickte Vorlage und saugt schliesslich Luft durch den Apparat, um die letzten Spuren von Chlor zur Absorption zu bringen. Von Chlorwasser lässt man abgemessene Mengen zu überschüssiger Jodkaliumlösung fliessen. Benutzt man hierzu eine Pipette, so schützt man sich vor dem Einathmen von Chlor dadurch, dass man das Saugrohr der Pipette mit einem Rohre verbindet, welches mit einer Mischung von Kalk und Glaubersalz gefüllt ist. Die Kautschukverbindung des Schutzrohres und der Pipette trägt einen Quetschhahn.

Die ausgeschiedene, dem Chlor äquivalente Menge Jod wird mit Natriumthiosulfat titrirt. Das Verfahren wurde Bd. I, S. 389 beschrieben, und es ist nur daran zu erinnern, dass nach den Gleichungen:

$$2\,KJ + \underset{2\,.\,35,18}{Cl_2} = 2\,KCl + J_2$$

$$J_2 + \underset{2\,.\,246,46}{2\,Na_2S_2O_3} = Na_2S_4O_6 + 2\,NaJ$$

246,46 g krystallisirtes Thiosulfat 35,18 g Chlor entsprechen. Bei Anwendung von $\frac{n}{10}$-Thiosulfat zeigt also 1 ccm desselben 0,003518 g Cl an.

2. Bestimmung durch Kaliumarsenit. Diese Titration beruht darauf, dass Kaliumarsenit in alkalischer Lösung durch Chlor zu Kaliumarsenat oxydirt wird, nach folgendem Schema:

$$K_3AsO_3 + 2Cl + K_2O = K_3AsO_4 + 2KCl.$$

Da das Kaliumarsenit aus abgewogenem, reinem Arsentrioxyd bereitet wird, so legt man der Berechnung die einfachere Zersetzungsgleichung

$$\underset{196,44}{As_2O_3} + \underset{4.35,18}{4Cl} + 2H_2O = As_2O_5 + 4HCl$$

zugrunde; die Stärke der Lösung wird so gewählt, dass 1 ccm 0,003518 g Cl entspricht, wonach dieselbe also 4,911 g As_2O_3 im Liter enthalten muss. Die Lösung ist somit zehntelnormal.

Man digerirt 4,911 g chemisch reines Arsentrioxyd mit 5 bis 10 g Kaliumhydrocarbonat und etwa 200 ccm Wasser, bis sich der grösste Theil gelöst hat, giesst die klare Lösung in einen Literkolben ab, bringt den Rest auf Zusatz von geringen Mengen Kaliumhydrocarbonat in Lösung und verdünnt das Ganze nach dem Zusatz von noch 20 bis 25 g Hydrocarbonat auf 1 Liter. Diese Lösung ist beliebig lange haltbar.

Um das Ende der oben beschriebenen Oxydation durch Chlor zu erkennen, benutzt man die Eigenschaft des Arsentrioxyds, durch Jod in derselben Weise wie durch Chlor oxydirt zu werden; man fügt einen Ueberschuss von Arsenlösung zur chlorhaltigen Flüssigkeit, oxydirt diesen Ueberschuss durch titrirte Jodlösung, auf Zusatz von Stärke, und erkennt nun die vollständige Oxydation der Arsenlösung am Auftreten der blauen Jodstärke. Da die Jodlösung zehntelnormal (12,59 g J im Liter) wie die Arsenlösung ist, so hat man das verbrauchte Volumen Jodlösung nur von dem verbrauchten Volumen Arsenlösung abzuziehen und den Rest mit 0,003518 zu multipliciren (s. oben), um die Menge des Chlors zu erhalten.

Ausführung. Zur Titration von Chlorwasser verfährt man gewöhnlich in der angedeuteten Weise, d. h. man fügt ein mit der Pipette (s. S. 328) abgemessenes Volumen Chlorwasser zu einem abgemessenen Volumen Arsenlösung, welches mehr als hinreichend ist, um das Chlor zu absorbiren; mit Hülfe der S. 326 angegebenen Löslichkeitszahlen für Chlor lässt sich die erforderliche Menge Arsenlösung annähernd berechnen. Alsdann versetzt man mit Stärkelösung und titrirt mit der Jodlösung bis zur bleibenden Blaufärbung.

Man kann auch das Chlorwasser zunächst in überschüssige Lösung von Natriumcarbonatlösung einlaufen lassen und dann mit Kaliumarsenit und Jodlösung wie vorhin titriren.

Bemerkungen zu der Chlortitration. Die Jodkalium- und die Arsenmethode können zur Bestimmung des Chlors in Hinsicht auf die Genauigkeit der Resultate als gleichwerthig betrachtet werden. Die Arsenmethode hat den Vorzug, dass sie auf der Anwendung der absolut titerbeständigen Lösung des Kaliumarsenits beruht, während die zur Jodkaliummethode erforderliche Thiosulfatlösung weniger haltbar ist (vergl. bei Jod).

Die Oxydation der arsenigen Säure durch Chlor erfolgt rascher bei Vorwalten von Alkalihydroxyd. Da jedoch die Endreaction im Auftreten von Jodstärke besteht, so darf kein Alkalihydroxyd vorhanden sein, weil dieses die Jodstärke zerstört. Man ist daher auf die Anwendung von Alkalicarbonat angewiesen, welches auch immerhin noch kräftig genug wirkt. Hydrocarbonat wendet man an, um ganz sicher schwefelfreies Salz zu haben, und dem Kaliumhydrocarbonat giebt man den Vorzug vor dem Natriumsalz, weil ersteres nach Mohr kräftiger und rascher wirkt als dieses.

Das Arsentrioxyd muss ebenfalls frei von Spuren von Sulfid sein, weil Schwefelarsen in der alkalischen Lösung ein Sulfosalz bildet, welches Sauerstoff aufnimmt (was bei der arsenigen Säure nicht der Fall ist) und dann zur Oxydation der arsenigen Säure Anlass giebt. Die Lösung würde also in diesem Falle nicht haltbar sein. Reinigt man das Arsentrioxyd durch Sublimation aus einer Porcellanschale in eine darüber gestülpte zweite Schale, so findet man etwa vorhandenes Schwefelarsen in dem ersten Antheile des Sublimats als gelbrothen Anflug. Zeigt sich ein solcher nicht, so setzt man die Sublimation fort.

Die Jodkaliummethode giebt nur dann genaue Resultate, wenn man, wie angegeben, das Chlor direct mit dem überschüssigen Jodkalium zusammenbringt. Wollte man das Chlor zuerst durch Natriumcarbonat absorbiren lassen und alsdann diese Lösung mit Jodkalium und Thiosulfat titriren, so würde man bei weitem weniger ausgeschiedenes Jod finden, als der angewendeten Chlormenge entspricht. Der Grund hierfür ist ein zweifacher.

Lässt man Chlor von Natriumcarbonat absorbiren, so bildet sich Natriumhypochlorit und Chlornatrium. Das in der Form von Chlornatrium unwirksam gewordene Chlor würde nun keine Minderausscheidung von Jod verursachen, weil in der gebildeten unterchlorigen Säure, HClO, sowohl das Chlor wie der Sauerstoff Jodausscheidung bewirken. Allein beim Zusatz der Jodkaliumlösung findet das ausgeschiedene Jod nicht sofort einen Ueberschuss von Jodkalium vor, um sich darin aufzulösen, und kann daher, wie schon Mohr annahm, unter der Einwirkung des Chlors und der alkalischen Flüssigkeit zu Jodat oxydirt werden:

$$6\,Na_2CO_3 + 3\,J_2 + 3\,H_2O = NaJO_3 + 5\,NaJ + 6\,NaHCO_3.$$

C. Friedheim [1]) nimmt ausserdem die Möglichkeit der Bildung von Hypojodit an:

$$2Na_2CO_3 + J_2 + H_2O = NaJO + NaJ + 2NaHCO_3.$$

Die in diese Verbindungen übergeführten Jodmengen wirken nun auf das Natriumthiosulfat nicht wie das freie Jod, was eine erste Quelle des Jodverlustes bildet.

Friedheim hat aber ferner bewiesen, dass das neben obigen Verbindungen vorhandene freie Jod in der alkalischen Lösung das Thiosulfat zu Schwefelsäure oxydirt (Chlor und Brom wirken bekanntlich ebenso), so dass die Reaction zwischen freiem Jod und Thiosulfat, welche der Berechnung zu grunde gelegt wird, nicht nach dem Schema:

$$2Na_2S_2O_3 + J_2 = Na_2S_2O_6 + 2NaJ$$

verläuft, sondern nach dem Schema:

$$Na_2S_2O_3 + 4J_2 + 10Na_2CO_3 + 5H_2O = 2Na_2SO_4 + 8NaJ + 10NaHCO_3.$$

Nach letzterer Reactionsgleichung zeigt aber 1 Mol. Thiosulfat achtmal so viel Jod an, als nach der vorhergehenden. Man findet also zu wenig Jod bezw. Chlor.

Dass man bei Benutzung der Arsenmethode das Chlor vorher in Natriumcarbonatlösung einlaufen lassen kann, wurde oben (S. 329) erwähnt.

Chlorwasserstoffsäure und die Chloride.

Den qualitativen Nachweis siehe S. 327.

Die Chlorwasserstoffsäure kann auf gewichtsanalytischem und auf maassanalytischem Wege bestimmt werden.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure durch Fällung des Chlors als Chlorsilber. Man fällt eine gemessene oder gewogene Probe der Säure nach dem Verdünnen mit etwas Wasser, ohne zu erhitzen, mit einem Ueberschuss von Silbernitratlösung und bringt das Chlorsilber durch Erwärmen der Flüssigkeit und durch starkes Umrühren zum Absetzen. Das Chlorsilber ist in einem mässigen Ueberschuss von Silbernitrat unlöslich und setzt sich bei Anwesenheit eines solchen schneller ab. Die fernere Behandlung und das Wägen des Chlorsilbers siehe Bd. I, S. 2. Das Verfahren setzt natürlich die Abwesenheit von freiem Chlor sowie von Chloriden voraus (vergl. auch Lindo weiter unten).

Zur Bestimmung von Salzsäure und freiem Chlor neben einander versetzt man nach R. Fresenius eine Probe der Flüssigkeit mit überschüssiger wässeriger Lösung von schwefliger Säure, wodurch das freie Chlor, unter Bildung von Schwefelsäure, in Chlorwasserstoff

[1] Zeitschr. f. anorg. Chem. 4, 145 (1893).

übergeführt wird. Nach einiger Zeit oxydirt man den Ueberschuss der schwefligen Säure durch Zusatz von Salpetersäure und etwas Kaliumchromat und fällt dann sämmtliches Chlor durch Silbernitrat. In einer zweiten Probe bestimmt man das freie Chlor auf jodometrischem Wege (S. 326) und berechnet die Menge des ursprünglich vorhandenen Chlorwasserstoffs aus der Differenz.

Sollen Salzsäure und freies Chlor in einem Gasgemisch bestimmt werden, so kann man in der Art verfahren, dass man die Gase durch Natriumcarbonatlösung absorbirt, die Lösung halbirt und in der einen Hälfte das Gesammtchlor nach Behandlung mit schwefliger Säure, Salpetersäure und Kaliumchromat (s. vorhin) bestimmt, während man in der anderen Hälfte das Chlor mit Kaliumarsenit titrirt (S. 329). Dass die Bestimmung des Chlors in dieser Hälfte nach dem Jodkaliumverfahren fehlerhaft wäre, wurde S. 330 ausgeführt.

Will man die Gesammtmenge des Chlors titrimetrisch bestimmen, so oxydirt man die alkalische Lösung, wie vorhin angegeben, neutralisirt alsdann die Lösung durch Eintragen von Calciumcarbonat und kann nun das Chlor mit Silberlösung und Kaliumchromat als Indicator nach Mohr titriren (s. weiter unten). Die technischen Methoden siehe im Folgenden.

Specielle Methoden.

Die Bestimmung von freiem Chlor neben Chlorwasserstoff in einem Gasgemisch ist von Wichtigkeit bei der Chlorkalkfabrikation nach dem Deacon-Verfahren, bei welchem das Chlor durch Erhitzen eines Gemisches von Salzsäuregas und Luft dargestellt wird:

$$2\,HCl + O = H_2O + Cl_2 \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

Man erhält also ein Gasgemisch, welches neben freiem Chlor eine grosse Menge von Stickstoff und ausserdem überschüssige Luft sowie unzersetzten Chlorwasserstoff enthält. Durch Bestimmung des Chlors, des Chlorwasserstoffs und des indifferenten Gasrestes (Sauerstoff + Stickstoff) lassen sich die für die Betriebscontrole wichtigen Fragen beantworten: a) welcher Procentsatz des angewandten Chlorwasserstoffs ist zersetzt worden, b) welches ist die Zusammensetzung des erhaltenen Gasgemisches nach Volumprocenten, und c) welches war die volumprocentische Zusammensetzung des angewandten Gasgemisches von Chlorwasserstoff und Luft?

Die Analyse des Gasgemisches lässt sich nach verschiedenen Methoden ausführen; alle stimmen darin überein, das Gasgemisch durch eine Flüssigkeit zu saugen, in welcher Chlor und Chlorwasserstoff absorbirt werden, alsdann in dieser Lösung das wirksame Chlor sowie das gesammte Chlor zu bestimmen und den Chlorwasserstoff aus der

Differenz zu berechnen. Das zur Analyse verwendete Gasvolumen setzt sich zusammen aus dem Volumen des aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassers, welches also das Volumen des indifferenten Gases direct angiebt, und aus den Volumen des absorbirten Chlors und Chlorwasserstoffs, welche aus den gefundenen Gewichtsmengen dieser beiden Gase berechnet werden.

Bestimmung des freien Chlors und des Gesammtchlors. Das Verfahren, welches sich als das einfachste zunächst darbietet, würde darin bestehen, das Gasgemisch durch überschüssige verdünnte Alkalilauge zu saugen, in einem Theile der Lösung nach dem Versetzen mit Kaliumhydrocarbonat das Chlor mit Kaliumarsenit zu bestimmen (nach S. 329) und in einem anderen Theile das Gesammtchlor, nach vorsichtiger Neutralisation durch Salpetersäure, mit Silbernitrat zu titriren (nach S. 349). Hierzu ist zweierlei zu bemerken: Die angedeutete Bestimmung des freien Chlors kann nur dann richtig sein, wenn dieses Gas mit der Natronlauge sich quantitativ zu Natriumhypochlorit umsetzt nach dem Schema:

$$2\,NaOH + 2\,Cl = NaOCl + NaCl + H_2O \quad . \; . \; . \quad (II)$$

Denn ein Vergleich der beiden Reactionsgleichungen:

$$As_2O_3 + 4\,Cl + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HCl \quad . \; . \; . \quad (III)$$

$$As_2O_3 + 2\,NaOCl = As_2O_5 + 2\,NaCl \quad . \; . \; . \; . \; . \quad (IV)$$

zeigt, dass dem Arsentrioxyd gegenüber, 2 NaOCl (IV) äquivalent sind 4 Cl (III); 1 NaOCl ist also in der Wirkung auf As_2O_3 gleichwerthig mit 2 Cl, also mit der Menge Chlor, welche nach (II) in die Lösung eingeleitet wurde. Bildet sich dagegen beim Einleiten des Chlors in die Natronlauge mehr Chlornatrium, als der Bildungsgleichung des Hypochlorits (II) entspricht, so wird man offenbar zu wenig freies Chlor und dafür mehr Chlorwasserstoff finden. Letzteres soll aber nach Younger (s. weiter unten) thatsächlich der Fall sein.

Ferner, fällt man zur Bestimmung des Gesammtchlors eine Lösung von Hypochlorit mit Silbernitrat, so wird nicht sämmtliches Chlor als Chlorsilber ausgeschieden, weil das entstehende Silberhypochlorit schon bei gewöhnlicher Temperatur in Chlornatrium und gelöst bleibendes Silberchlorat zerfällt:

$$3\,AgClO = 2\,AgCl + AgClO_3,$$

ähnlich wie Silbernitrat aus Chlorwasser nicht alles Chlor ausfällt:

$$6\,AgNO_3 + 6\,Cl + 3\,H_2O = 5\,AgCl + AgClO_3 + 6\,HNO_3.$$

Zur Bestimmung des Gesammtchlors ist also eine vorhergehende Reduction des Hypochlorits durch schweflige Säure erforderlich (s. weiter unten). Letztere Vorsicht wird in der Praxis auch beobachtet, dagegen scheint der erstere Punkt keine genügende Berücksichtigung zu finden, wenn man nicht nach dem weiter unten angegebenen Verfahren von Younger arbeitet.

Das Verfahren, wie es in der Technik gebräuchlich ist, ist folgendes [1]).

1. Man saugt das Gasgemisch möglichst nahe am Ausgange des Zersetzungsapparates durch zwei bis drei Waschflaschen, welche zusammen 250 ccm Natronlauge (spec. Gew. 1,075) enthalten, und unterbricht die Operation, nachdem 5 Liter Wasser aus dem Aspirator ausgelaufen sind. Um eine möglichst gute Durchschnittsprobe abzusaugen, müsste die Dauer der Absaugung der Dauer einer Charge gleich gemacht werden. Der Inhalt der drei Flaschen wird vereinigt und auf 500 ccm gebracht. Von diesen bringt man 100 ccm in den Ventilkolben Fig. 28, Bd. I, S. 393, fügt 25 ccm der an derselben Stelle beschriebenen sauren Eisenvitriollösung hinzu und erhitzt zum Kochen. Nach dem Abkühlen wird mit 200 ccm Wasser verdünnt und das nicht oxydirte Ferrosulfat mit Halbnormal-Chamäleon zurücktitrirt (Bd. I, a. a. O.). Das verbrauchte Volumen sei y ccm; das zur Titration von 25 ccm der Eisenlösung verbrauchte Volumen sei x.

2. Zur Gesammtchlorbestimmung versetzt man 10 ccm der alkalischen Lösung mit so viel Lösung von schwefliger Säure, dass nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure der Geruch nach Schwefeldioxyd deutlich wahrnehmbar ist. Nachdem man zum Kochen erhitzt und in der abgekühlten Lösung etwa noch vorhandene schweflige Säure durch einige Tropfen Chamäleon oxydirt hat, neutralisirt man mit Natriumcarbonat, verdünnt mit Wasser und titrirt das Chlor, dessen ganze Menge jetzt in der Form von Chlornatrium vorhanden ist, nach der Mohr'schen Methode (S. 349). Bezeichnet man die verbrauchten Cubikcentimeter $\frac{n}{10}$-Silberlösung mit z, so besitzt man in den Grössen x, y, z und dem Volumen des nicht absorbirten Gases (5 Liter) sämmtliche Daten zur Beantwortung der S. 332 gestellten Fragen.

a) Berechnung der Procente Chlorwasserstoff, welche zersetzt wurden.

Nach S. 349 entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ 0,003518 g Cl oder 0,003618 g HCl. Die Gesammtchlormenge in den 500 ccm der alkalischen Lösung beträgt also, in Chlorwasserstoff ausgedrückt, $50 . 0{,}003618\, z$ g HCl.

Die Eisentitration (unter 1.) hatte ergeben, dass x ccm Chamäleon zur Titration von 25 ccm Ferrosulfat und, nach der theilweisen Oxydation des letzteren, noch y ccm zur Titration des übrig gebliebenen Ferrosulfats nöthig waren, dass somit $(x - y)$ ccm Chamäleon dem oxydirten Ferrosulfat entsprechen. Da nun 1 ccm $\frac{n}{2}$-$KMnO_4 = 0{,}07548$ g $FeSO_4$ (Bd. I, S. 393), so sind $0{,}07548\,(x - y)$ g $FeSO_4$ im Ventil-

[1]) Lunge, Chem.-techn. Unters.-Meth. I, S. 432 (1899).

kolben oxydirt worden. Um zu berechnen, wie viel Gramm Chlor bezw. zersetztem Chlorwasserstoff diese Ferrosulfatmenge entspricht, seien hier die in Frage kommenden Reactionsgleichungen zusammengestellt:

$$2\,HCl + O = H_2O + 2\,Cl \;.\;.\;.\;.\;.\;. \quad (I)$$

$$2\,Cl + 2\,NaOH = NaOCl + NaCl + H_2O \;.\;.\;. \quad (II)$$

$$NaOCl + 2\,FeSO_4 + H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + NaCl + H_2O \quad (V)$$

Aus (V) und (II) folgt, dass $2\,FeSO_4 = 1\,NaOCl$, aus (II) und (I) folgt, dass $1\,NaOCl = 2\,Cl$ oder 2 Mol. zersetztem HCl entsprechen; somit besteht die Beziehung 1 Mol. oxydirtes $FeSO_4$ = 1 Mol. zersetztem HCl, oder

$$\overset{FeSO_4}{150{,}95} : \overset{HCl}{36{,}18} = 0{,}07548\,(x - y) : a,$$

woraus

$$a = \frac{0{,}07548\,(x - y) \, . \, 36{,}18}{150{,}95} = 0{,}01809\,(x - y);$$

es ist dieses die Menge der zersetzten HCl, welche als wirksames Chlor in 100 ccm der Alkalilösung enthalten ist. Da die ganze Alkalilösung 500 ccm beträgt, so ist diese Menge noch mit 5 zu multipliciren. Will man diese Menge des zersetzten HCl in Procenten von der oben gefundenen Gesammtmenge HCl ausdrücken, so dient hierzu die Proportion:

$$\overset{\text{Gesammt-}HCl}{50 \, . \, 0{,}003618\,z} : \overset{\text{Zersetzter } HCl}{5 \, . \, 0{,}01809\,(x - y)} = 100 : \text{Proc.},$$

woraus

$$\text{Proc.} = \frac{50\,(x - y)}{z}.$$

b) **Volumprocentische Zusammensetzung des aus dem Zersetzer kommenden Gasgemisches.**

Die Daten für diese Berechnung sind: 1. das Volumen der nicht absorbirten Gase = 5 Liter, 2. das Gewicht des gesammten Chlorwasserstoffs = $50 \, . \, 0{,}003618\,z = 0{,}1809\,z$, 3. das Gewicht des zersetzten Chlorwasserstoffs = $5 \, . \, 0{,}01809\,(x - y) = 0{,}09045\,(x - y)$. Beim Verlassen des Zersetzers, also vor dem Durchgange durch die Natronlauge, bestand das Gasgemisch aus den 5 Litern Stickstoff + Sauerstoff plus dem Volumen des freien Chlors, welches aus 3. zu berechnen ist, plus dem Volumen des unzersetzten Chlorwasserstoffs, welches aus der Differenz von 2. minus 3. berechnet wird.

Um das Gewicht des zersetzten Chlorwasserstoffs zunächst in das Gewicht des daraus entstandenen Chlors (a) umzurechnen, setzt man die Proportion an:

$$\overset{HCl}{36{,}18} : \overset{Cl}{35{,}18} = 0{,}09045\,(x - y) : a.$$

Diese Proportion nach Gewichten lässt sich ohne weiteres in die Proportion nach Volumen umrechnen, wenn man sich erinnert, dass

das Volumen eines Gases erhalten wird, indem man das Gewicht dividirt durch das Product aus dem halben Moleculargewicht des Gases und dem Gewicht eines Liters Wasserstoff (0,09 g)[1]. Demnach:

$$\frac{36,18 \, . \, 2}{36,18 \, . \, 0,09} : \frac{35,18}{35,18 \, . \, 0,09} = \frac{0,09045 \, (x - y) \, . \, 2}{36,18 \, . \, 0,09} : b,$$

oder

$$2 : 1 = \frac{(x - y) \, 2}{400 \, . \, 0,09} : b,$$

woraus

$$b = \frac{(x - y)}{36} = 0,02778 \, (x - y) \text{ Liter freies Chlor.}$$

Das Gewicht des gesammten Chlorwasserstoffs war $0,1809 \, z$; somit ist das Gewicht des unzersetzten Chlorwasserstoffs:

$$0,1809 \, z - 0,09045 \, (x - y) = 0,09045 \, [2 \, z - (x - y)] \text{ Gramm}$$

oder in Volumen:

$$\frac{0,09045 \, [2 \, z - (x - y)] \, . \, 2}{36,18 \, . \, 0,09} = \frac{2 \, z - (x - y)}{18}$$

$$= 0,05556 \, [2 \, z - (x - y)] \text{ Liter unzersetzter HCl.}$$

Das aus dem Zersetzer kommende Gas besteht also in Cubikcentimetern aus:

5000 ccm Stickstoff + Sauerstoff,
27,78 $(x - y)$ ccm freiem Chlor,
55,56 $[2 \, z - (x - y)]$ ccm unzersetztem Chlorwasserstoff.

Um hieraus die volumprocentische Zusammensetzung des Gasgemisches zu berechnen, bildet man zunächst die Summe der drei vorstehenden Volumen und findet: Gesammtgas $V = 5000 + 27.78 \, [4 \, z - (x - y)]$ ccm, und stellt dann die Proportionen auf:

$V : 27,78 \, (x - y) = 100$: Proc. Chlor,
$V : 55,56 \, [2 \, z - (x - y)] = 100$: Proc. Chlorwasserstoff,

woraus sich die Procente Cl und HCl ergeben.

Es bleibt nun noch die dritte Frage (S. 332) zu beantworten: Welches war die volumprocentische Zusammensetzung des angewandten Gasgemisches von Chlorwasserstoff und Luft, welches in den Zersetzer eintrat?

Dieses Gasgemisch setzte sich zusammen aus dem Volumen des Gesammt-Chlorwasserstoffs + dem Volumen des nicht absorbirten Gases (5 Liter) + dem Volumen Sauerstoff, welches zur Zersetzung

---

[1]) Gewicht (in Grammen) = Volumen (in Litern) × ½ Mol.-Gew. × 0,09 g, also

$$\text{Volumen} = \frac{\text{Gewicht}}{\frac{1}{2} \text{ Mol.-Gew.} \times 0,09} \text{ Liter.}$$

des Chlorwasserstoffs verbraucht wurde und welches in Form von Wasser verschwunden ist:

$$\underset{2.36,18}{2\,HCl} + \underset{15,88}{O} = H_2O + 2\,Cl.$$

Das Volumen des Gesammt-HCl ergiebt sich aus dessen Gewicht 0,1809 z zu:

$$\frac{0,1809\,z\,.\,2}{36,18\,.\,0,09} = \frac{z}{9}\text{ Liter} = 111,11\,z\text{ ccm HCl.}$$

Die Berechnung des verschwundenen Sauerstoffs, zunächst in Gewicht, geschieht mit Hülfe der obigen Zersetzungsgleichung und dem Gewicht des zersetzten Chlorwasserstoffs 0,09045 $(x - y)$ nach der Proportion:

$$\underset{2.36,18}{2.HCl} : \underset{15,88}{O} = 0,09045\,(x - y) : a,$$

woraus

$$a = \frac{0,09045\,(x - y)\,15,88}{2\,.\,36,18}\text{ Gramm O,}$$

oder in Volumen:

$$\frac{0,09045\,(x - y)\,15,88}{2\,.\,36,18\,.\,15,88\,.\,0,09}\text{ Liter} = 13,88\,(x - y)\text{ ccm O.}$$

Somit ist die Zusammensetzung des in den Zersetzer eintretenden Gases:

$$\overbrace{5000 + 13,88\,(x - y)}^{\text{Luft}} + \overset{\text{HCl}}{111,11\,z}.$$

Bezeichnet man dieses Gesammtvolumen mit V, so ergiebt sich der Procentgehalt an Chlorwasserstoff aus der Proportion:

$$V : 111,11\,z = 100 : \text{Proc. HCl.}$$

Oder will man angeben wie viel Volumen Luft auf 1 Vol. HCl kam, so ergiebt sich dieses aus der Proportion:

$$\overset{\text{HCl}}{111,11\,z} : \overbrace{5000 + 13,88\,(x - y)}^{\text{Luft}} = 1 : b,$$

das heisst:

$$b = \frac{5000 + 13,88\,(x - y)}{111,11\,z} = \frac{5 + \frac{x - y}{8}}{z}\text{ Volumen Luft}$$

waren mit 1 Vol. HCl gemischt, ehe die Gase in den Zersetzer eintraten.

Bei der ganzen Rechnung sind die Reductionen der Gasvolumen auf Normaldruck und -temperatur unterlassen worden; man sieht auch in der Praxis meist von dieser Correctur ab, da es nur auf vergleichbare Resultate ankommt.

Younger's Methode zur Bestimmung des Chlors und Chlorwasserstoffs in Deacon-Gasen. Die S. 333 erwähnte Unsicherheit in der Bestimmung des freien Chlors, welche durch die Absorption in Natronlauge bedingt ist, vermeidet W. Younger [1]) dadurch, dass er die Gase direct durch eine wässerige Lösung von arseniger Säure von bekanntem Gehalt saugt und das Durchleiten so lange fortsetzt, bis ein Indicator anzeigt, dass sämmtliche arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist. Der im Gasgemisch enthaltene Chlorwasserstoff wird als solcher von der Lösung absorbirt und wird nach beendigtem Versuche sammt dem durch die Einwirkung des Chlors auf die arsenige Säure entstandenen Chlorwasserstoff mit Silberlösung titrirt.

Der Versuch wird in folgender Weise angeordnet. Man bringt 100 ccm einer wässerigen Lösung von arseniger Säure, von welcher 1 ccm (= 0,01396 g As_2O_3) 0,01 g Cl entspricht, in einen hohen Glascylinder und färbt die Lösung durch Zusatz von etwas Indigcarmin schwach blau. Das untere Ende des Gaszuleitungsrohres ist aufwärts gebogen und mit einem dünnen Baumwolltuche umwickelt, damit das Gas sich in feine Bläschen zertheilt. Das Gasableitungsrohr schliesst sich an eine kleine Waschflasche an, welche etwa 1 g Jodkalium in Wasser gelöst enthält, und diese steht in Verbindung mit einem Aspirator. Letzterer besteht aus einem Metallgefässe mit quadratischem Querschnitt und ist mit einem Wasserstandsglase versehen, an dessen Scala sich das ausgelaufene Wasservolumen ablesen lässt. Man saugt so lange Gas durch den Apparat, bis die Jodkaliumlösung sich zu färben beginnt, wonach auch alsbald die Indigolösung im Absorptionscylinder gebleicht wird. Alsdann ist die gesammte arsenige Säure oxydirt, $As_2O_3 + 4\,Cl + 2\,H_2O = As_2O_5 + 4\,HCl$, und das abgesaugte Gasvolumen enthält stets $100 \,.\, 0{,}01 = 1$ g Cl. Um nun die Rechnung zu sparen und sofort ablesen zu können, wie viel Gramm Chlor in einem bestimmten, immer gleichen Volumen Gas, z. B. in 25 Liter, enthalten sind, hat Younger neben der Scala, welche den nicht absorbirten Gasrest ablesen lässt, eine andere angebracht, deren Berechnung sich darauf gründet, dass, wie vorhin erwähnt, in jedem beliebigen abgesaugten Volumen V die Chlormenge 1 g beträgt, also auf die Proportion:

$$V : 1 = 25 : x, \text{ woraus } x = \frac{25}{V}.$$

Somit befindet sich neben dem Theilstriche, welcher 25 Liter anzeigt, die Zahl 1, neben dem Striche 12,5 steht $x = \frac{25}{12{,}5} = 2$, neben dem Striche 10 steht $x = \frac{25}{10} = 2{,}5$, d. h. wenn beim Eintreten der End-

[1]) Journ. Soc. Chem. Ind. 8, 88 (1889).

reaction das Wasserniveau bei 25, 12,5 oder 10 steht, so enthalten 25 Liter Gas 1, 2 oder 2,5 g Cl.

Zur Bestimmung des Gesammtchlors zum Zweck der Berechnung des unzersetzt im Gase enthaltenen Chlorwasserstoffs werden 10 ccm der neutralisirten Lösung nach Mohr mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat titrirt, wobei, wie S. 352 angegeben wird, die Gegenwart des Arsenats nicht störend wirkt.

Da nach beendeter Absorption 10 ccm der Arsenlösung wenigstens 0,1 g Cl (in Form von Chlorwasserstoff, nach der obigen Reactionsgleichung) enthalten, so würde ein Verbrauch von nur 28,4 ccm $\frac{n}{10}$-Silberlösung anzeigen, dass das Gas keine Salzsäure enthielt $\left(1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-}AgNO_3 = 0{,}003518 \text{ g Cl (S. 349)}; \ 0{,}003518 : 1 = 0{,}1 : 28{,}4\right)$. Bei einem Mehrverbrauch an Silberlösung zieht man 28,4 ccm vom Gesammtvolumen ab und berechnet aus der Differenz den im Gasgemisch enthaltenen Chlorwasserstoff.

Bemerkungen zu vorstehender Methode. Nach Younger ist die Absorption des Chlors durch die wässerige arsenige Säure vollständig. Diese Behauptung steht im Widerspruch zu den Erfahrungen Mohr's, nach welchen arsenige Säure in saurer Lösung nur theilweise in Arsensäure übergeführt wird; die Lösung wird aber sauer, theils infolge der Reaction selbst (s. das Schema S. 338), theils durch Absorption von unzersetztem Chlorwasserstoff. Ob Younger diesbezügliche quantitative Versuche angestellt hat, ist nicht bekannt. Jedenfalls zeigen die Versuche von St. Györy (Bd. I, S. 125), dass arsenige Säure unter gewissen Umständen auch in saurer Lösung vollständig oxydirt wird. Nach Lunge [1]) können Chlor und arsenige Säure in verdünnten Lösungen neben einander bestehen, so dass das Verschwinden der Indigofarbe kein Zeichen für die vollständige Oxydation der arsenigen Säure ist.

Bezüglich der oben erwähnten Scala, an welcher der Chlorgehalt eines bestimmten Gasvolumens direct abgelesen werden soll, ist zu bemerken, dass die Rechnung, auf welche sich die Construction der Scala stützt, nicht genau ist, weil in derselben der Chlorgehalt auf das Volumen der nicht absorbirten Gase bezogen ist, während man denselben auf das Volumen des Gasgemisches bezogen kennen will. Bei an Chlor und Chlorwasserstoff armen Gasgemischen fällt der Fehler nicht ins Gewicht; genaue Bestimmungen müssten durch Rechnungen analog den S. 335 ff. ausgeführten erhalten werden, wodurch der Methode jedoch der Charakter der technischen Schnellmethode benommen würde.

---

[1]) Chem.-techn. Unters.-Meth. I, S. 443.

Die Bestimmung von Chlorwasserstoffgas in einem Gasgemisch, welches kein anderes saures Gas enthält, geschieht am einfachsten in der Weise, dass man das Gasgemisch durch eine gemessene Menge einer Normalalkalilösung saugt und den Ueberschuss an Alkali mit einer Normalsäure zurückmisst (s. weiter unten). Das durchgesaugte Gasvolumen erfährt man aus der aus dem Aspirator ausgeflossenen Wassermenge. Die Berechnung, mit Berücksichtigung des absorbirten Gasvolumens, ist S. 244 angegeben.

Zu gewichtsanalytischen Bestimmungen würde man das Gasgemisch durch eine beliebige chlorfreie Alkalilösung saugen, die Lösung schwach mit Salpetersäure ansäuern und das Chlor durch Silbernitrat fällen (s. weiter unten „Chloride").

Die Volhard'sche Methode der Silberbestimmung (Bd. I, S. 9), welche darauf beruht, dass in einer mit Eisenoxydsalz versetzten Silberlösung das Silber durch titrirte Ammoniumrhodanidlösung ausgefällt und die vollständige Ausfällung des Silbers am Auftreten der rothen Färbung des Eisenrhodanids erkannt wird, kann umgekehrt auch zur Bestimmung des Chlorwasserstoffs dienen. Versetzt man eine Silberlösung von bekanntem Gehalt mit einigen Tropfen Rhodanammonium, so wird dessen gesammte Rhodanwasserstoffsäure in Form von Rhodansilber ausgefällt. Eisenalaunlösung, welche man als Indicator zur Silberlösung gefügt hat, wird also ohne Einwirkung auf das Rhodansalz bleiben. Saugt man nun chlorwasserstoffhaltiges Gas durch die Lösung, so wird zunächst die Hauptmenge des Silbers, welche noch in Lösung ist, als Chlorsilber gefällt werden. Danach aber wird auch die geringe Menge des ausgeschiedenen Rhodansilbers in Chlorsilber umgewandelt, und die dabei frei gewordene Rhodanwasserstoffsäure setzt sich mit dem gelösten Eisenoxydsalze zu rothem Eisenrhodanid um, wodurch die vollständige Ausfällung des Silbers angezeigt wird.

Benutzt man 10 ccm einer $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung (16,896 g $AgNO_3$ im Liter), welche man passend verdünnt in die Flasche *A* des Apparates Fig. 60 (S. 241) bringt, so zeigen dieselben beim Auftreten der Endreaction 22,2 ccm oder 0,03618 g HCl an (vergl. S. 246). Als Rhodan- und Eisenlösung können die in Bd. I, S. 9 angegebenen Lösungen benutzt werden.

Man kann auch in der Weise verfahren, dass man ein bestimmtes grösseres Volumen Gas durch Wasser saugt und dazu den Apparat Fig. 60 (S. 241) unter Benutzung der Absorptionsflasche Fig. 61 (S. 247) verwendet. Die Titration wird dann mittelst der Volhard'schen Methode nach S. 352 ausgeführt.

Will man bei der letztgenannten Absorptionsmethode nach Mohr (S. 349) titriren und handelt es sich dabei um die Untersuchung von schwefeldioxyd- und russhaltigen Kamingasen, so muss man nach dem Abfiltriren des Russes die schweflige Säure zunächst durch Kaliumper-

manganat oxydiren und den Ueberschuss des letzteren durch möglichst wenig Ferrosulfat zerstören, weil sonst das Silberchromat durch die schweflige Säure reducirt würde (Lunge). Die Titration selbst siehe S. 349.

Für die Bestimmung der Stärke der Salzsäure mit dem Aräometer haben Lunge und Marchlewski die nachstehende Tabelle (S. 342) aufgestellt, welche sich auf chemisch reine Säure bezieht und welche von der alten Kolb'schen Tabelle vielfach abweicht.

Tabellen über die Veränderung des specifischen Gewichtes der Säure durch Temperaturveränderungen wurden von P. Fuchs in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1898, S. 753 veröffentlicht.

Maassanalytische Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure.

1. Auf acidimetrischem Wege. Dieselbe beruht, wie die Titration der Schwefelsäure (S. 281), auf der durch Lackmustinctur oder Methylorange angezeigten Neutralisation mit Normalnatron- oder -kalilauge. Die Reactionsgleichung:

$$\underset{36{,}18}{HCl} + \underset{39{,}76}{NaOH} = NaCl + H_2O$$

zeigt, dass 1 ccm *n*-NaOH (0,03976 g NaOH im Liter) 0,03618 g HCl neutralisirt. Die zur Titration zu verwendende Säuremenge wird in der Regel mit der Pipette abgemessen, weil sich das specifische Gewicht in anbetracht der Dünnflüssigkeit der Säure leicht bestimmen und zur Umrechnung in Gewichtsmenge benutzen lässt. Man misst entweder für jeden Versuch eine besondere Probe ab und darf dann, um mit einer Bürettenfüllung von 50 ccm auszukommen, von der stärksten Säure (spec. Gew. 1,2) nicht mehr als etwa 3,5 ccm nehmen, welche man zu 50 ccm Wasser laufen lässt; oder man misst ein grösseres Volumen Säure ab, verdünnt dasselbe auf ein bestimmtes Volumen und entnimmt von diesem aliquote Theile für jede Titration. Als Indicator benutzt man am besten Methylorange und verfährt im übrigen nach S. 282. Benutzt man statt dieses Indicators, dessen Angaben von einem Carbonatgehalte der Normallauge nicht beeinflusst werden, Lackmustinctur, so müsste man, falls die Flüssigkeit beim Farbenumschlag nicht sofort rein blau, sondern infolge eines Carbonatgehaltes violett erscheint, diesen Farbenton als das Ende der Operation betrachten, weil derselbe ja schon das Vorhandensein von Natriumhydrocarbonat andeutet. Sicherer, aber umständlicher ist es, einen geringen Ueberschuss von Lauge hinzuzufügen und denselben in kochender Lösung mit Normalsäure zurückzumessen.

Die acidimetrische Bestimmung giebt selbstverständlich nur dann genaue Resultate, wenn keine anderen Säuren vorhanden sind. Enthält die Säure dagegen, wie es bei der rohen Salzsäure des Handels meist der Fall ist, Schwefelsäure, so muss letztere gewichtsanalytisch

Volumgewichte von Salzsäuren verschiedener Concentration nach G. Lunge und L. Marchlewski[1]).

Volumgewicht bei 15/4° (luftl. Raum)	Grad Bé.	100 Gew.-Thle. entsprechen bei chemisch reiner Säure						1 Liter enthält Kilogramm					
		Proc. H Cl	Proc. 18 gräd. Säure	Proc. 19 gräd. Säure	Proc. 20 gräd. Säure	Proc. 21 gräd. Säure	Proc. 22 gräd. Säure	H Cl	Säure von 18° B.	Säure von 19° B.	Säure von 20° B.	Säure von 21° B.	Säure von 22° B.
1,000	0,0	0,16	0,57	0,53	0,49	0,47	0,45	0,0016	0,0057	0,0053	0,0049	0,0047	0,0045
1,005	0,7	1,15	4,08	3,84	3,58	3,42	3,25	0,012	0,041	0,039	0,036	0,034	0,033
1,010	1,4	2,14	7,60	7,14	6,66	6,36	6,04	0,022	0,077	0,072	0,067	0,064	0,061
1,015	2,1	3,12	11,08	10,41	9,71	9,27	8,81	0,032	0,113	0,106	0,099	0,094	0,089
1,020	2,7	4,13	14,67	13,79	12,86	12,27	11,67	0,042	0,150	0,141	0,131	0,125	0,119
1,025	3,4	5,15	18,30	17,19	16,04	15,30	14,55	0,053	0,188	0,176	0,164	0,157	0,149
1,030	4,1	6,15	21,85	20,53	19,16	18,27	17,38	0,064	0,225	0,212	0,197	0,188	0,179
1,035	4,7	7,15	25,40	23,87	22,27	21,25	20,20	0,074	0,263	0,247	0,231	0,220	0,209
1,040	5,4	8,16	28,99	27,24	25,42	24,25	23,06	0,085	0,302	0,283	0,264	0,252	0,240
1,045	6,0	9,16	32,55	30,58	28,53	27,22	25,88	0,096	0,340	0,320	0,298	0,284	0,270
1,050	6,7	10,17	36,14	33,95	31,68	30,22	28,74	0,107	0,380	0,357	0,333	0,317	0,302
1,055	7,4	11,18	39,73	37,33	34,82	33,22	31,59	0,118	0,419	0,394	0,367	0,351	0,333
1,060	8,0	12,19	43,32	40,70	37,97	36,23	34,44	0,129	0,459	0,431	0,403	0,384	0,365
1,065	8,7	13,19	46,87	44,04	41,09	39,20	37,27	0,141	0,499	0,469	0,438	0,418	0,397
1,070	9,4	14,17	50,35	47,31	44,14	42,11	40,04	0,152	0,539	0,506	0,472	0,451	0,428
1,075	10,0	15,16	53,87	50,62	47,22	45,05	42,84	0,163	0,579	0,544	0,508	0,484	6,460
1,080	10,6	16,15	57,39	53,92	50,31	47,99	45,03	0,174	0,620	0,582	0,543	0,518	0,493
1,085	11,2	17,13	60,87	57,19	53,36	50,90	48,40	0,186	0,660	0,621	0,579	0,552	0,523

1,105	13,6	20,97	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
1,110	14,2	21,92	77,89	73,19	68,28	65,14	61,04	0,243	0,865	0,812	0,758	0,723	0,687
1,115	14,9	22,86	81,23	76,32	71,21	67,98	64,60	0,255	0,906	0,851	0,704	0,757	0,719
1,120	15,4	23,82	84,64	79,53	74,20	70,79	67,31	0,267	0,948	0,891	0,831	0,793	0,754
1,125	16,0	24,78	88,06	82,74	77,19	73,64	70,02	0,278	0,991	0,931	0,868	0,828	0,788
1,130	16,5	25,75	91,50	85,97	80,21	76,52	72,76	0,291	1,034	0,972	0,906	0,865	0,822
1,135	17,1	26,70	94,88	89,15	83,18	79,34	75,45	0,303	1,077	1,011	0,944	0,901	0,856
1,140	17,7	27,66	98,29	92,35	86,17	82,20	78,16	0,315	1,121	1,053	0,982	0,937	0,891
1,1425	18,0	28,14	100,00	93,95	87,66	83,62	79,51	0,322	1,143	1,073	1,002	0,955	0,908
1,145	18,3	28,61	101,67	95,52	89,13	85,02	80,84	0,328	1,164	1,094	1,021	0,973	0,926
1,150	18,8	29,57	105,08	98,73	92,11	87,87	83,55	0,340	1,208	1,135	1,059	1,011	0,961
1,152	19,0	29,95	106,43	100,00	93,30	89,01	84,63	0,345	1,226	1,152	1,075	1,025	0,975
1,155	19,3	30,55	108,58	102,00	95,17	90,79	86,32	0,353	1,254	1,178	1,099	1,049	0,997
1,160	19,8	31,52	112,01	105,24	98,19	93,67	89,07	0,366	1,299	1,221	1,139	1,087	1,033
1,163	20,0	32,10	114,07	107,17	100,00	95,39	90,70	0,373	1,326	1,246	1,163	1,109	1,054
1,165	20,3	32,49	115,46	108,48	101,21	96,55	91,81	0,379	1,345	1,264	1,179	1,125	1,070
1,170	20,9	33,46	118,91	111,71	104,24	99,43	94,55	0,392	1,391	1,307	1,220	1,163	1,106
1,171	21,0	33,65	119,58	112,35	104,82	100,00	95,09	0,394	1,400	1,316	1,227	1,171	1,113
1,175	21,4	34,42	122,32	114,92	107,22	102,28	97,26	0,404	1,437	1,350	1,260	1,202	1,143
1,180	22,0	35,39	125,76	118,16	110,24	105,17	100,00	0,418	1,484	1,394	1,301	1,241	1,180
1,185	22,5	36,31	129,03	121,23	113,11	107,90	102,60	0,430	1,529	1,437	1,340	1,279	1,216
1,190	23,0	37,23	132,30	124,30	115,98	110,63	105,20	0,443	1,574	1,479	1,380	1,317	1,252
1,195	23,5	38,16	135,61	127,41	118,87	113,40	107,83	0,456	1,621	1,523	1,421	1,355	1,289
1,200	24,0	39,11	138,98	130,58	121,84	116,22	110,51	0,469	1,667	1,567	1,462	1,395	1,326

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 135.

bestimmt und in Abzug gebracht werden. Man neutralisirt eine Probe der Säure annähernd mit schwefelsäurefreier Soda oder Natronlauge und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum nach S. 316. Die Abstumpfung der grössten Menge von Salzsäure ist nach G. Lunge[1]) durchaus nothwendig, weil man sonst nicht die ganze Menge Schwefelsäure findet. Nach dem Schema:

$$\underset{97{,}35}{H_2SO_4} + \underset{2\,.\,39{,}76}{2\,NaOH} = Na_2SO_4 + 2\,H_2O$$

entsprechen $\frac{0{,}09735}{2}$ g H_2SO_4 (oder die daraus gebildete Menge $\frac{0{,}23175}{2}$ g $BaSO_4$) 1 ccm n-NaOH (0,03976 g NaOH im Liter). Wurden also in einem dem titrirten Säurevolumen gleichen Volumen a g $BaSO_4$ gefunden, so ergiebt sich aus der Proportion:

$$\underset{\text{g BaSO}_4}{\frac{0{,}23175}{2}} : \underset{\substack{\text{ccm}\\ n\text{-NaOH}}}{1} = a : x, \quad x = 8{,}63\,a \text{ ccm } n\text{-Natronlauge},$$

welche von dem Gesammtverbrauch an Natronlauge abzuziehen sind.

2. Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure durch Titration mit Silberlösung. Man verdünnt 10 ccm der Salzsäure auf 200 ccm, misst hiervon 10 ccm ab, welche man mit Natriumcarbonat neutralisirt und, wie weiter unten bei „Chlorid“ angegeben, titrirt.

Während diese Bestimmung den Gehalt an Chlorwasserstoff auch bei Gegenwart von Schwefelsäure direct finden lässt, setzt dieselbe natürlich die Abwesenheit von Chloriden voraus. Bei Gegenwart von Metallchloriden ist die acidimetrische Bestimmung erforderlich event. mit besonderer Bestimmung der Schwefelsäure (s. unter 1.).

3. Rhodanidmethode. Diese maassanalytische Bestimmung wird in der mit Natriumcarbonat fast neutralisirten Lösung (s. unter 2.) genau, wie weiter unten (S. 352) bei den Chloriden angegeben ist, vorgenommen.

Diejenige Verunreinigung der Salzsäure des Handels, deren Nachweis und Bestimmung am wichtigsten ist, ist das Arsen. Ist dasselbe in grösserer Menge vorhanden, so erkennt man es leicht beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in die verdünnte Säure. Der Niederschlag ist stets durch specielle Arsenreactionen (Bd. I, S. 118 ff.) zu identificiren, da eisenoxydhaltige Säure einen Niederschlag von Schwefel giebt.

Von den verschiedenen in Vorschlag gebrachten Methoden zur Erkennung von Spuren von Arsen seien hier folgende erwähnt. Die Reaction von O. Schlickum[2]) beruht auf einer in der Flüssigkeit selbst erzeugten Entwicklung von Schwefelwasserstoff durch Reduction von schwefliger Säure mittelst Zinnchlorür und wird in folgender Weise ausgeführt.

---

[1]) Chem. Ind. 1881, S. 348. — [2]) Ibid. 1886, S. 92.

Man bringt ein Kryställchen von Natriumsulfit in eine Lösung von Zinchlorür und reiner Salzsäure, und überschichtet diese Lösung vorsichtig mit der zu prüfenden Säure. Bei einem Gehalt von nur $^1/_{10}$ mg arseniger Säure bildet sich sofort an der Grenze beider Flüssigkeitsschichten ein gelber Ring von Arsentrisulfid, der sich allmählich nach oben zu verstärkt und bei $^1/_2$ mg arseniger Säure in wenigen Minuten die ganze obere Säureschicht gelb färbt. Bei $^1/_{20}$ mg Arsensäure tritt dieselbe Reaction sofort ein, wenn man das Reagensglas in warmes Wasser stellt. Nothwendige Bedingung zum Gelingen dieser Reaction ist ein Minimum von Natriumsulfit.

Um Spuren von Arsen in einer grösseren Menge von Säure zu concentriren, dampft man nach Otto mehrere Liter Salzsäure auf Zusatz von einigen Körnchen Kaliumchlorat und so viel Wasser, dass das specifische Gewicht höchstens 1,104 beträgt, in Porcellanschalen auf dem Wasserbade ein. Den Rückstand löst man in Wasser und prüft ihn im Marsh'schen Apparate.

Die durch höchste Schärfe sich auszeichnende Gutzeit'sche Probe (Bd. I, S. 120) wird zum Nachweis allergeringster Spuren von Arsen in der Salzsäure folgendermaassen ausgeführt: Man bringt in ein Kölbchen von etwa 50 ccm Inhalt etwa 1 g chemisch reines Zink und 4 ccm der vorher auf etwa 7 Proc. verdünnten Salzsäure und bedeckt die Oeffnung des Kolbens mit dem mit Silberlösung betupften Filtrirpapier. Zum Schutze des Flecks gegen übergerissene Flüssigkeitstheilchen schiebt man in den Hals des Kolbens zwei Scheiben aus Filtrirpapier. Man lässt den Kolben im Dunkeln stehen; zeigt sich nach ein- bis zweistündiger Einwirkung der Fleck nicht gefärbt, so war die Salzsäure frei von Arsen. Das Zink muss absolut frei sein von Schwefel, Phosphor, Arsen und Antimon (s. loc. cit.). Auch darf die zu untersuchende Salzsäure keine schweflige Säure enthalten; weil letztere bei der Reduction durch Zink in Schwefelwasserstoff übergeführt wird. Schweflige Säure muss daher event. durch Zusatz von wenig Bromwasser zu Schwefelsäure oxydirt werden (s. weiter unten schweflige Säure).

Die quantitative Bestimmung des Arsens geschieht am sichersten durch Destillation der Salzsäure in einem lebhaften Strome von (arsenfreiem) Chlorwasserstoff. Zur Reduction höherer Chloride destillirt man auf Zusatz von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat, oder man destillirt nach Piloty und Stock in einem Strome von Chlorwasserstoff und Schwefelwasserstoff. Die Einzelheiten des Verfahrens und die Bestimmung des überdestillirten Arsens siehe Bd. I, S. 127 ff.

Nachweis und Bestimmung des Eisens. Die sicherste Erkennung des Eisens, welches wohl kaum anders als in der Form von Ferrisalz in der Salzsäure vorkommt, geschieht mit Sulfocyankalium oder -ammonium. Dass häufig geringe Mengen Eisenoxyd erst durch einen grossen Ueberschuss von Rhodansalz angezeigt werden, wurde

Bd. I, S. 441 erwähnt, wie ebenso, dass es sich bei Untersuchung von Salzsäure empfiehlt, die Sulfocyanammoniumlösung aus dem frisch umgeschmolzenen Salze zu bereiten.

Zur Bestimmung grösserer Mengen von Eisen kann man die mit etwas Zink reducirte Säure nach starkem Verdünnen mit Wasser und auf Zusatz von etwas 20 procentiger Mangansulfatlösung (vergl. Bd. I, S. 447) direct mit $\frac{n}{20}$-Chamäleon (1,57 g $KMnO_4$ im Liter) titriren:

$$1 \text{ ccm } \frac{n}{20}\text{-Chamäleon} = 0{,}00278 \text{ g Fe.}$$

Da die Endreaction sich in einem grossen Flüssigkeitsvolumen vollzieht, so ist es nothwendig, festzustellen, wie viel Chamäleon ein gleich grosses Volumen destillirtes Wasser zur Röthung verbraucht, und das hierzu erforderliche Volumen Chamäleon von dem bei der Titration verbrauchten abzuziehen.

Spuren von Eisen werden am besten auf colorimetrischem Wege bestimmt (S. 292 und Bd. I, S. 598) mit der Vereinfachung, dass eine Oxydation nicht voraufzugehen braucht.

Chlor kann in der Salzsäure infolge Anwendung von nitrosehaltiger Schwefelsäure bei der Darstellung vorkommen. Nach L. L'Hôte[1]) bildet sich aber auch Chlor, wenn Salzsäure der Einwirkung des directen Sonnenlichtes ausgesetzt wird, und zwar in farblosen Flaschen sowohl als auch in farbigen. Ein Chlorgehalt giebt sich an der Entfärbung der mit Indigo schwach blau gefärbten Säure beim Kochen zu erkennen, oder auch an der Blaufärbung eines Streifens von Jodkaliumstärkepapier, den man in die Dämpfe der erhitzten Säure hält.

Die Jodreaction kann auch in der Weise angestellt werden, dass man eine verdünnte Stärkelösung mit wenig Jodkalium versetzt, mit einigen Tropfen Schwefelsäure ansäuert (wobei die Lösung sich nicht blau färben darf, falls das Jodkalium jodatfrei ist) und alsdann die mit Wasser verdünnte, zu prüfende Säure hinzumischt.

Um schweflige Säure nachzuweisen, fügt man die verdünnte Säure zu einer verdünnten Stärkelösung, welche durch Jod schwach blau gefärbt ist. Eine Entfärbung kann indess ebenso wohl von arseniger Säure herrühren. Ist letztere vorhanden, so führt man den Nachweis der schwefligen Säure in der Art, dass man aus einer Probe der Salzsäure die Schwefelsäure durch in geringem Ueberschuss zugefügtes Chlorbaryum ausfällt, das Baryumsulfat abfiltrirt und das Filtrat mit Jod bis zur Gelbfärbung versetzt. Hierdurch wird die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydirt und es entsteht eine neue Fällung von Baryumsulfat.

Letzteres ist auch der Weg zur quantitativen Bestimmung der schwefligen Säure. Man oxydirt eine Probe der Säure mit Jodlösung

---

[1]) Ann. Chim. anal. et appl. 5, 208 (1900).

oder mit Wasserstoffsuperoxyd und bestimmt die Gesammtmenge an Schwefelsäure; von derselben zieht man die durch directe Fällung gefundene Schwefelsäure ab und berechnet die Differenz auf schweflige Säure.

Selen giebt sich zuweilen in der rohen Salzsäure durch eine röthliche Färbung der letzteren zu erkennen und setzt sich bei längerem Stehen zu Boden, so dass man es sammeln und zu Reactionen (Bd. I, S. 187) benutzen kann.

Nimmt ein blanker Kupferstreifen in der heissen Säure einen schwarzen Ueberzug an, so kann dieser von Arsen oder von Selen herrühren (Bd. I, S. 122, 187). Erhitzt man das getrocknete Kupferblech in einer Glasröhre, so liefert der schwarze Ueberzug ein Sublimat, welches, wenn es von Selen herrührt, sich in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit dunkelgrüner oder braungrüner Farbe auflöst.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Chloride.

Man versetzt die Lösung, falls sie alkalisch ist, mit Salpetersäure bis zur schwach sauren Reaction, darauf mit einem geringen Ueberschuss von Silbernitrat und verfährt, wie S. 331 für die Bestimmung der Chlorwasserstoffsäure angegeben ist. Man darf nicht eine mit Salpeter säure angesäuerte Lösung vor dem Zusatz der Silberlösung erhitzen, weil dadurch Verlust an Chlorwasserstoff entstehen würde.

Wie schon der qualitative Nachweis des Chlors durch Silber in gewissen Chloriden unsicher ist (vergl. S. 327), so ist die quantitative Fällung ganz unmöglich in den Chloriden des Chroms, Zinns, Antimons, sowie des Quecksilbers, Platins und Palladiums.

Chromoxyd fällt man entweder durch Ammoniak aus oder oxydirt es durch ammoniakalisches Wasserstoffsuperoxyd zu Chromat. Quecksilber, Antimon, Zinn, Platin und Palladium werden durch Schwefelwasserstoff entfernt. Letzteres Gas muss genügend lange zur Einwirkung kommen, damit der Sulfidniederschlag keine Chlorverbindungen einschliesst. Man kann die Metalle auch durch metallisches Zink oder Cadmium abscheiden. Das Chlor wird in den Filtraten bestimmt.

Aus den unlöslichen Chloriden führt man das Chlor in lösliches Alkalichlorid über, indem man das Chlorsilber mit Kaliumnatriumcarbonat glüht, das Quecksilberchlorür mit Kali- oder Natronlauge erhitzt (vergl. S. 363) und das Chlorblei bei gewöhnlicher Temperatur mit einer Lösung von Natriumhydrocarbonat digerirt.

D. Lindo[1]) hat bei der Chlorbestimmung durch Anwendung des Goochtiegels und einiger Vorsichtsmaassregeln beim Waschen einen sehr hohen Grad der Genauigkeit bei möglichster Zeitersparniss erreicht, indem er in folgender Weise verfährt. Die Lösung des Chlorids

[1]) Chem. News 45, 193 (1882).

(etwa 0,5 g Chlorkalium in 30 ccm Wasser) wird in einer tiefen Porcellanschale mit etwa 25 ccm Silbernitratlösung (5 g $AgNO_3$ in 100 ccm) versetzt und darauf mit 2 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2) angesäuert. Man erhitzt während einiger Minuten zum schwachen Kochen und rührt dabei fortwährend um, damit der Niederschlag eine körnige Beschaffenheit annimmt. Die etwas abgekühlte Flüssigkeit wird durch den Goochtiegel gegossen (unter Anwendung der Saugpumpe) und der Niederschlag durch Decantation mit einer sehr heissen Mischung von 200 ccm Wasser, 8 ccm Salpetersäure und 2 ccm einer 1 procentigen Silbernitratlösung gewaschen. Das Waschen geschieht in der Weise, dass man die heisse Mischung in kleinen Mengen auf den Niederschlag giesst und diesen jedesmal stark mit dem Glasstabe aufrührt. Während der ganzen Waschoperation bleibt die Saugpumpe in Betrieb und Tiegel und Schale werden zum Abhalten des Staubes möglichst bedeckt gehalten.

Sollte das Filtrat trübe erscheinen, so giesst man dasselbe noch einmal durch das Asbestfilter; alsdann wäscht man das Chlorsilber mit etwa 200 ccm kaltem Wasser, wovon die Hälfte zur Waschung durch Decantation, die andere Hälfte zur Ueberführung des Niederschlages in den Tiegel und zur gänzlichen Auswaschung dient, wobei man etwaige Klümpchen des Niederschlages mit dem Glasstabe möglichst zerkleinert. Schliesslich verdrängt man das Wasser durch etwa 20 ccm 98 procentigen Alkohol und trocknet eine halbe Stunde bei 140 bis 150°. Das Erkalten braucht nicht im Exsiccator vor sich zu gehen; auch ist ein nochmaliges Erhitzen nicht erforderlich.

Das Verfahren wird durch folgende Erwägungen begründet. Chlorsilber hält fremde Bestandtheile ziemlich fest, man muss es daher in möglichst zerkleinerter, körniger Form mit den Waschmitteln behandeln. Aus demselben Grunde ist heisses Wasser zum Waschen vorzuziehen, dessen lösende Wirkung durch Zusatz von Silbernitrat aufgehoben wird. Bei der Entfernung des letzteren durch 200 ccm kaltes Wasser lösen sich, wie Versuche ergaben, höchstens 0,2 mg, welche durch die Spur Feuchtigkeit, welche der Niederschlag beim Erkalten an freier Luft anzieht, compensirt werden. Die Anwendung des Goochtiegels an stelle des Papierfilters, namentlich eines solchen aus Platin[1]), welcher sich schnell abkühlt, ermöglicht bedeutend schnelleres Arbeiten. Man erzielt nach dem beschriebenen Verfahren Resultate, welche höchstens um einige Einheiten in der zweiten Decimale des Procentgehaltes differiren. Dieselben genauen Resultate erhält man bei der Analyse von Chlorwasserstoffsäure; man verwendet etwa 19 ccm der Silberlösung zur Fällung von 1 g Salzsäure von etwa 19 Proc. HCl.

---

[1]) Durch Heräus in Hanau zu beziehen.

Maassanalytische Bestimmung der Chloride.

Nach Fr. Mohr. Die Methode, welche sich auf die vollständige Ausfällung des Chlors durch eine Silberlösung von bekanntem Gehalt gründet, bei welcher also kein Indicator benutzt, sondern das Ende der Fällung eben am Ausbleiben einer Trübung beim Einfallen der Silberlösung erkannt wird, ist sehr zeitraubend und daher wohl kaum noch in Gebrauch, seitdem Mohr das Kaliumchromat als bequemen Indicator für die Chlortitration eingeführt hat. Die Mohr'sche Methode beruht auf der Thatsache, dass eine Silberlösung aus einer neutralen Lösung von Chlorid und Chromat zunächst alles Chlor ausfällt und, nachdem dieses geschehen, der Ueberschuss an Silber sich durch die Bildung des roth gefärbten Silberchromats zu erkennen giebt.

Bereitung der Silberlösung. Da man gewöhnlich eine $^1/_{10}$-normale Lösung anwendet, so löst man, nach dem Schema:

$$\underset{168,69}{AgNO_3} + \underset{58,06}{NaCl} = AgCl + NaNO_3$$

entweder 16,869 g chemisch reines Silbernitrat zu 1 Liter auf, oder man löst die darin enthaltene Menge von chemisch reinem Silber (10,712 g) in möglichst wenig Salpetersäure auf, verdampft die Lösung im Wasserbade und erhitzt das rückständige Silbernitrat bis zum beginnenden Schmelzen, um jede Spur freier Säure zu entfernen. Man löst in Wasser und verdünnt auf 1 Liter. 1 ccm der Silberlösung entspricht 0,003518 g Cl.

Da es leichter ist, sich reines Chlornatrium als chemisch reines Silber bezw. Silbernitrat zu verschaffen, so bereitet man sich zur Prüfung der Silberlösung eine $^1/_{10}$-normal-Chlornatriumlösung, indem man 5,806 g vor dem Wägen mässig geglühtes Chlornatrium zu 1 Liter auflöst. Diese Lösung dient auch, wie unten angegeben, zur Correction einer überstürzten Titration.

Prüfung der Silberlösung. Man misst 20 ccm der Chlornatriumlösung ab, versetzt mit etwa drei Tropfen einer kalt gesättigten Lösung von chlorfreiem normalem Kaliumchromat und lässt die Silberlösung langsam unter starkem Umrühren zutropfen, bis der Niederschlag und die Lösung eine bleibende schwache Rothfärbung zeigen. Sind die beiden Lösungen genau $^1/_{10}$-normal, so wird man etwa 20,1 ccm der Silberlösung gebrauchen, anstatt 20 ccm (s. hierüber weiter unten).

Ausführung der Analyse. Die wichtigste Bedingung für die Beschaffenheit der zu titrirenden Lösung ist die gänzliche Abwesenheit von freier Säure. Ist die Lösung neutral, so bleibt sie auch während der ganzen Operation neutral; ist dieselbe alkalisch, so neutralisirt man mit Salpetersäure oder Essigsäure und verfolgt den Verlauf der

Operation mittelst Tüpfelproben auf Lackmuspapier. Eine ganz schwach alkalische Reaction schadet weniger als eine saure. Ist die Lösung sauer, so stumpft man die Säure mit Natriumcarbonat (in einigen Fällen auch mit Calciumcarbonat) ab.

Die neutrale Lösung wird alsdann, nach Zusatz von etwa drei Tropfen der Chromatlösung, wie vorhin angegeben, mit der Silberlösung titrirt.

Bemerkungen zu der Mohr'schen Chlortitration. Auf die Wichtigkeit der neutralen Reaction sowohl der zu titrirenden Lösung als der Silberlösung wurde im Vorhergehenden schon hingewiesen. Eine sauer reagirende Flüssigkeit würde schon durch die Bildung von Kaliumdichromat eine röthliche Färbung annehmen und die Entstehung von Silberchromat beeinflussen, weil dasselbe in Säuren löslich ist. Eine ganz schwach alkalische Reaction, welche durch zu grossen Zusatz von Natriumcarbonat entstehen würde, hat zur Folge, dass nach Ausfällung des Chlors sich neben rothem Silberchromat eine geringe Menge von weissem Silbercarbonat bildet. Da letzteres aber die rothe Farbe des Silberchromats kaum verdeckt, so ist eine schwache Alkalität nicht als schädlich anzusehen.

Was die Löslichkeit des Silberchromats in Wasser anlangt, so fand Mohr dieselbe für reines Wasser bei 17,5° zu 1 : 6666, ein Verhältniss, welches auch bei den gewöhnlichen Flüssigkeitsmengen des Versuches schon in betracht kommen könnte [1]). Mohr hat indess keine Versuche über die Löslichkeit dieses Salzes in den Salzlösungen, wie sie bei der Titration vorliegen, angestellt. Jedenfalls wirkt das Kaliumchromat der Löslichkeit entgegen. Von letzterem Salz darf indess nicht zu viel zugesetzt werden, weil sonst der Farbenwechsel nicht deutlich genug hervortritt. Wie dem auch sein möge, Thatsache ist, dass beim Fällen eines Volumens $\frac{n}{10}$-Chlornatriumlösung durch ein gleich grosses Volumen $\frac{n}{10}$-Silberlösung in Gegenwart von Kaliumchromat die Endreaction nicht auftritt, dass vielmehr hierzu ein messbarer Ueberschuss von Silberlösung erforderlich ist. Mohr fand denselben bei verschieden grossen Volumen Flüssigkeit und verschiedenen Chlormengen constant $= 0{,}1$ ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$. Die von L. W. Winkler (S. 122) empirisch aufgestellten Correctionswerthe, welche sich auf die Titration sehr geringer Mengen Chlorid in grossen Volumen Wasser beziehen, haben im vorliegenden Falle, wo es sich um mehr oder weniger concentrirte Chloridlösungen handelt, keine Geltung. Es fragt sich also, wie muss man verfahren, um den durch den unvermeidlichen

[1]) W. G. Young [Analyst 18, 124 (1893)] fand, dass 1 Thl. Silberchromat in 16 666 Thln. Wasser von 15,5° löslich ist.

Ueberschuss an Silber bedingten geringen Fehler zu vermeiden? Hierzu giebt es drei Möglichkeiten. Lunge empfiehlt allgemein einen Abzug von 0,2 ccm $\frac{n}{10}$-Silberlösung zu machen, gleichgültig, ob es sich bei der Titration von Kochsalz um einen Silberverbrauch von etwa 50 ccm oder bei der Untersuchung von kochsalzhaltigem Sulfat um weniger handelt, wobei man die aus 16,869 g $AgNO_3$ hergestellte Silberlösung als genau $^1/_{10}$-normal ansieht. Für die Praxis genügt diese Correction. Nach Fresenius soll man darauf achten, die Concentration der Chloridlösung sowie das zu titrirende Volumen derselben bei der Titerstellung der Silberlösung und bei der eigentlichen Titration möglichst gleich zu machen. Bei Annahme dieses rationellen Vorschlages müsste man dann den Titer der Silberlösung genau nach dem bei der Prüfung der Silberlösung gefundenen Volumverhältnisse berechnen. Hätte man z. B. wie S. 349 gefunden, dass 20 ccm $\frac{n}{10}$-Chlornatriumlösung bis zum Eintreten der Endreaction 20,1 ccm Silberlösung erfordern, so entspräche 1 ccm Silberlösung:

$$\frac{0{,}003518 \cdot 20}{20{,}1} = 0{,}0035004 \text{ g Cl.}$$

Mit diesem Factor wäre zu rechnen, wenn bei einer Titration in 20 ccm einer Chloridlösung ungefähr 20 ccm Silberlösung verbraucht würden, vorausgesetzt, dass auch derselbe röthliche Farbenton wie bei der Titerstellung beobachtet wird.

Die dritte Art, das Resultat von dem Ueberschuss der Silberlösung unabhängig zu machen, wurde von Mohr selbst angedeutet und besteht in Folgendem. Man betrachtet die Silberlösung als genau $^1/_{10}$-normal, wenn man von derselben zur Titration von 4 bis 26 ccm der $^1/_{10}$-normal-Kochsalzlösung nur 0,1 ccm mehr als das angewandte Volumen Kochsalzlösung verbraucht. Hat man bei einer Titration nun die Endreaction erreicht, so setzt man von der $\frac{n}{10}$-Kochsalzlösung vorsichtig so viel hinzu, bis die röthliche Farbe eben wieder in die rein gelbe umschlägt, und zieht das hierzu verbrauchte Volumen Kochsalzlösung von dem Volumen der Silberlösung ab. Es ist dieses auch die oben erwähnte Methode, um eine Analyse, bei welcher man durch zu schnellen Zusatz der Silberlösung eine zu intensive Endreaction erhalten hat, wieder in Ordnung zu bringen.

Wie man bei einer Titration zu verfahren hat, das hängt von dem gewünschten Grade der Genauigkeit ab.

Die nachstehende Rechnung zeigt, welchen Fehler man z. B. bei der Werthbestimmung eines Kochsalzes machen kann, wenn man ohne jede Correction rechnet. Es wird vorausgesetzt, man titrire mit einer genau $^1/_{10}$-normalen Silberlösung, von welcher nach Schema S. 349

1 ccm 0,005806 g NaCl entspricht. Lässt man die von Lunge vorgeschlagene Correction von 0,2 ccm gelten — dieselbe hat nach den Versuchen L. W. Winkler's (S. 122) mit reinem Wasser grosse Wahrscheinlichkeit —, so würde man also 0,2 . 0,005806 = 0,0011612 g NaCl zu viel finden, was bei einer Einwage von p Gramm $\frac{0,11612}{p}$ Proc. NaCl ausmacht. Der procentische Fehler wird also um so grösser, je kleiner die Einwage ist. Die Einwage p wählt man in der Regel so, dass die Titration nicht mehr als eine Bürettenfüllung, also 50 ccm Silberlösung, erfordert. Für ein 100 procentiges Kochsalz würde man also nach der Proportion:

$$\overset{g}{p} : \overset{NaCl}{0,005806 . 50} = \overset{g}{100} : \overset{Proc.}{100}$$

p = 0,2903 g abzuwägen haben. Der Fehler wäre also in diesem Falle $\frac{0,11612}{0,2903} = 0,4$ Proc.

Die Einwage von 0,2903 eines beliebigen zu titrirenden Kochsalzes hat die Bequemlichkeit, dass der Procentgehalt an NaCl direct erhalten wird, wenn man die verbrauchten Cubikcentimeter Silberlösung, nach Abzug von 0,2 ccm, mit 2 multiplicirt; denn, es sei n das corrigirte Volumen, so ergiebt sich aus der Proportion:

$$\overset{g}{0,2903} : 0,005806\, n = 100 : x, \quad x = 2n \text{ Proc. NaCl.}$$

Die Mohr'sche Methode ist selbstredend nur auf diejenigen Chloride der schweren Metalle anwendbar, welche auch der gewichtsanalytischen Chlorsilberbestimmung zugänglich sind (vergl. S. 347), z. B. Zink- und Cadmiumchlorid. Gefärbte Chloride, wie die Kobalt- und Nickelsalze, sind ausgeschlossen. Baryum- und Bleichlorid, welche mit Kaliumchromat unlösliche Chromate bilden, zersetzt man durch neutrales Kalium- oder Natriumsulfat, und kann dann die Titration, ohne vorher zu filtriren, vornehmen.

H. Pellet [1]) hat gezeigt, dass die Gegenwart von Arseniaten, Arseniten, Phosphaten und Fluoriden die Chlortitration nicht beeinflusst, da das Silberchromat sich früher bildet als Silberfluorid, -phosphat etc. In phosphathaltigen Aschen kann daher die Chlorbestimmung ohne weiteres vorgenommen werden.

Titration der Chloride nach Volhard.

Die Bd. I, S. 9 angegebene Methode zur Bestimmung des Silbers lässt sich in folgender Weise bequem zur Titration der Chloride verwenden. Man lässt die titrirte Silbernitratlösung (S. 349) zu der in

---

[1]) Bull. de la Soc. chim., Paris [N. S.] 28, 68 (1877).

einem Messkolben befindlichen Chloridlösung unter starkem Umschütteln zufliessen, bis ein Ueberschuss von Silbernitrat zugegen ist. Das verbrauchte Volumen wird notirt, der Kolben bis zur Marke gefüllt und in einem aliquoten Theile der Lösung das überschüssige Silber mit Ammoniumrhodanid zurückgemessen. War die Lösung genügend geklärt, so kann der aliquote Theil ohne Filtration mit der Pipette abgemessen werden, anderenfalls filtrirt man durch ein trockenes Filter.

Das Abheben bezw. Filtriren der Lösung hat den Zweck, das gefällte Chlorsilber der Einwirkung des Rhodanammoniums zu entziehen, also zu verhindern, dass ein Theil des Chlorsilbers sich in Rhodansilber umsetzt, was einen Mehrverbrauch von Rhodanammonium nach sich ziehen würde. Diese Umsetzung erfolgt indess, namentlich in Gegenwart von Salpetersäure, so langsam, dass man die Titration des Silberüberschusses in Gegenwart des Chlorsilbers vornehmen kann, wenn man nur schnell genug arbeitet.

Man versetzt die etwa 200 ccm betragende Lösung des Chlorids in einem beliebigen Kolben mit 5 ccm der Eisenlösung (Bd. I, S. 9) und mit so viel Salpetersäure, dass die Farbe der Eisenlösung verschwindet. Alsdann fügt man ein gemessenes Volumen Silberlösung hinzu, welches mehr als hinreichend ist, um das Chlor auszufällen, und lässt nun, ohne erst den Niederschlag durch Schütteln zusammenzuballen, sofort aus der Bürette die Rhodanlösung zutropfen, indem man durch fortwährendes Umschwenken der Flüssigkeit ein rasches Vermischen bewirkt. Die Operation ist beendet, wenn die leicht gelbbräunliche Färbung des Eisenrhodanids beim ruhigen Stehen der Flüssigkeit etwa 10 Minuten lang bestehen bleibt.

Da die Rhodanidlösung der Silberlösung äquivalent ist, so hat man nur das verbrauchte Volumen der ersteren vom Volumen der zugesetzten Silberlösung abzuziehen und die Differenz mit dem Titer der Silberlösung zu multipliciren, um den Chlorgehalt zu kennen.

Die Volhard'sche Methode zur Chlorbestimmung hat vor der Mohr'schen den Vortheil, dass die Titration in saurer Lösung vorgenommen werden kann. Man braucht daher auch die Silberlösung, wenn dieselbe durch Auflösen von metallischem Silber erhalten wurde, nicht von überschüssiger Salpetersäure, sondern nur durch Kochen von salpetriger Säure zu befreien.

Eine andere Form der Anwendung dieser Methode zur Bestimmung des gasförmigen Chlorwasserstoffs siehe S. 340.

Hypochlorite.

Qualitativer Nachweis.

Die einzigen Hypochlorite, welche von Bedeutung sind, sind der Chlorkalk, welcher in festem Zustande, ferner Kaliumhypochlorit (eau de Javelle) und Natriumhypochlorit (eau de Labarraque), welche in Lösung

vorkommen. Das Ammoniumsalz existirt nicht; wenn man ein Ammoniumsalz mit der Lösung eines Hypochlorits zusammenbringt, so entwickelt sich Stickstoff, welcher in kleinen Bläschen die ganze Flüssigkeit durchsetzt:

$$3\,NaOCl + 2\,NH_4Cl = 3\,NaCl + 2\,HCl + 3\,H_2O + 2\,N.$$

Wenn man die Lösung eines Hypochlorits mit Ammoniak versetzt, so tritt bei einer gewissen Verdünnung in der Kälte keine Gasentwicklung ein, und die Flüssigkeit hat jetzt sehr energisch reducirende Eigenschaften: aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird metallisches Silber, aus einer Kupferlösung Kupferoxydul abgeschieden, und Permanganat wird rasch nicht bloss zu Mangansuperoxyd, sondern beim Erhitzen sogar zu Manganoxydul reducirt. Der als Zwischenproduct auftretende reducirende Körper ist nach J. Thiele [1]) vielleicht Hydroxylamin.

Die genannten Hypochlorite sind nicht die einfachen Salze der unterchlorigen Säure, sondern verhalten sich vom analytischen Gesichtspunkte aus wie ein Gemenge von eigentlichem Hypochlorit und Chlorid; demnach verhält sich z. B. Chlorkalk in Lösung wie ein Gemenge von $Ca(ClO)_2 + CaCl_2$.

Bei der Einwirkung von starken Säuren auf festes oder gelöstes Hypochlorit wird in der Regel Chlor frei; wirkt Salzsäure ein, so stammt das Chlor aus dem Hypochlorit und der Säure:

$$Ca(ClO)_2 + 4\,HCl = CaCl_2 + 2\,H_2O + 4\,Cl;$$

bei der Zersetzung durch Schwefelsäure ist der Vorgang insofern der gleiche, als die Schwefelsäure das Chlorid unter Bildung von Salzsäure zersetzt, welche, wie vorhin, auf das Hypochlorit einwirkt:

$$Ca(OCl)_2 + CaCl_2 + 2\,H_2SO_2 = 2\,CaSO_4 + 2\,H_2O + 4\,Cl.$$

Nur wenn verdünnte Säuren auf verdünnte Lösungen einwirken, wird unterchlorige Säure frei, welche sich aber dem Chlor in Bezug auf Farbe, Geruch und die bläuende Wirkung auf Jodkaliumstärkepapier ähnlich verhält. Schwache Säuren, wie Kohlensäure und Borsäure, setzen nur unterchlorige Säure in Freiheit.

Hypochlorite scheiden aus einer mit Salzsäure oder Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Jodkalium Jod aus:

$$KClO + 2\,KJ + 2\,HCl = 3\,KCl + H_2O + 2\,J.$$

Fügt man zu einer mit Natron- oder Kalilauge versetzten Lösung eines Hypochlorits eine Lösung von Manganchlorür, so fällt braunes wasserhaltiges Mangansuperoxyd aus:

$$NaClO + 2\,KOH + MnCl_2 = MnO_2, H_2O + 2\,KCl + NaCl.$$

---

[1]) Ann. d. Chem. 273, 160 (1893).

Bleiacetat oder Bleinitrat wird unter denselben Bedingungen zu Bleisuperoxyd oxydirt, wobei der Niederschlag zuerst weiss (Bleihydroxyd) und dann gelb, orangeroth und schliesslich braun (Bleisuperoxyd) wird.

Das Verhalten der Hypochloritlösung gegen Silberlösung und gegen schweflige Säure wurde schon S. 333, das Verhalten gegen Ferrosulfat S. 334 erwähnt.

Die Lösungen der Hypochlorite verwandeln metallisches Quecksilber beim Schütteln mit demselben in Oxyd, an der röthlichen Farbe erkennbar:

$$Hg + NaClO = HgO + NaCl.$$

Chlorite und Chlorate wirken nicht auf Quecksilber ein.

Eine Lösung von freier unterchloriger Säure liefert beim Schütteln mit wenig metallischem Quecksilber eine gelbe oder braune bis schwarze Ausscheidung von Quecksilberoxychlorid, dessen Farbe mit der Zusammensetzung wechselt. Da nun freies Chlor beim Schütteln seiner wässerigen Lösung mit überschüssigem Quecksilber nur weisses, in Salzsäure unlösliches Mercurochlorid liefert, so lässt sich durch diese Reaction freie unterchlorige Säure neben freiem Chlor in Lösung nachweisen. Um die beiden Quecksilberverbindungen, wenn die eine durch ihre grosse Menge die andere verdeckt, zu erkennen behandelt man den Niederschlag, nach dem Auswaschen, mit verdünnter Salzsäure, welche das Quecksilberoxychlorid zu Quecksilberchlorid löst, und erkennt an der Gegenwart des letzteren im Filtrate die Anwesenheit von unterchloriger Säure. Die Reaction ist indess nur für die Gegenwart von freier unterchloriger Säure entscheidend, wenn kein Hypochlorit vorhanden ist, da das durch Einwirkung des letzteren auf Quecksilber gebildete Mercurioxyd (s. vorhin) ebenfalls in Salzsäure löslich ist. Dagegen lässt sich die Gegenwart von freiem Chlor neben unterchloriger Säure oder Hypochlorit aus dem vorhandenen Mercurochlorid unzweifelhaft erkennen (vergl. S. 363).

Vermischt man eine Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, welche durch Indigolösung blau gefärbt ist, unter Umrühren mit einer Auflösung von Chlorkalk, so entfärbt sich die Lösung erst dann, wenn alle arsenige Säure zu Arsensäure oxydirt ist. Beim Zusatz eines Chlorits tritt sofort Entfärbung ein.

Specielle Methoden.

Quantitative Bestimmung der Hypochlorite.

Diese Bestimmung ist von Wichtigkeit für die Bewerthung der sogenannten Bleichsalze und in erster Linie zur Analyse des Chlorkalks. Der theoretisch reine Chlorkalk, welcher aber in Wirklichkeit

nicht vorkommt, würde nach G. Lunge[1]) die Formel $Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H_2O$ haben. In Lösung verhält sich dieser Körper wie ein Gemisch von Calciumhypochlorit $Ca(ClO)_2$ und Chlorcalcium $CaCl_2$:

$$2\left[Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H_2O\right] = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + 2H_2O. \quad . \quad . \quad (1)$$

Vergleicht man mit dieser Zusammensetzung die Bildung des Productes durch Einwirkung von Chlor auf Calciumhydroxyd:

$$2Ca(OH)_2 + 4Cl = Ca(ClO)_2 + CaCl_2 + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

so scheint es, als ob die Hälfte des angewandten Chlors dadurch, dass sie das indifferente Chlorcalcium bildet, für die Wirkung verloren ist. Für die 2 Atome unwirksam gewordenen Chlors enthält jedoch das Calciumhypochlorit $Ca(ClO)_2$ 1 Atom Sauerstoff, welches dieselbe oxydirende Wirkung ausübt wie 2 Atome Chlor.

Die Bildungs- und Zersetzungsgleichungen des Chlorkalks gestalten sich nun am einfachsten, wenn man die Lunge'sche Constitutionsformel adoptirt. Die Bildungsgleichung ist demnach:

$$Ca(OH)_2 + 2Cl = Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H_2O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Zersetzungen des Chlorkalks durch starke Säuren sind z. B.:

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + 2Cl \quad . \quad . \quad . \quad (4)$$

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + H_2SO_4 = CaSO_4 + H_2O + 2Cl; \quad . \quad . \quad . \quad (5)$$

diese Gleichungen zeigen, dass das gesammte, bei der Bildung aufgenommene Chlor in saurer Lösung frei wird.

Lässt man das Chlor nicht frei werden, sondern in saurer Lösung auf eine oxydirbare Substanz, z. B. Eisenoxydul, einwirken, so zeigt die Gleichung:

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2FeSO_4 + H_2SO_4 = CaCl_2 + H_2O + Fe_2(SO_4)_3, \quad . \quad (6)$$

dass die Oxydationswirkung $2FeO + O = Fe_2O_3$ wieder dieselbe ist, wie die von 2 Atomen Chlor ausgeübte:

$$2Cl + H_2O = 2HCl + O \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (7)$$

Dasselbe ist der Fall bei folgendem Process, bei welchem die 2 Atome Chlor 2 Atome Jod in Freiheit setzen:

$$Ca{<}^{Cl}_{OCl} + 2HJ + 2HCl = CaCl_2 + 2KCl + H_2O + 2J \quad . \quad (8)$$

Ebenso verläuft die Oxydation durch Chlorkalk in alkalischer Lösung in der Weise, dass 1 Atom Sauerstoff, welches äquivalent 2 Atomen Chlor ist, übertragen wird, z. B.:

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 1474 (1887).

$$Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl} + Na_3AsO_3 = CaCl_2 + Na_3AsO_4 \quad . \; . \; . \; . \; (9)$$

Wird Chlorkalk zum Bleichen benutzt, so ist es wieder das eine Atom Sauerstoff, welches durch Einwirkung des Chlors in statu nascendi auf Wasser (7) die bleichende Wirkung hervorbringt.

Nach dem Gesagten richtet sich also der Werth des Chlorkalks nach dem Gehalt des Productes an der Verbindung $Ca\!<\!{}^{Cl}_{OCl}$, und dieser Werth kann, wie gezeigt, entweder durch Messung der oxydirenden Wirkung des Chlorkalks oder durch Messen der ausgeschiedenen Jodmenge bestimmt werden. In beiden Fällen drückt man den Werth zahlenmässig dadurch aus, dass man angiebt, wie viel Gewichtstheile wirksames Chlor in 100 Gewichtstheilen Chlorkalk enthalten sind. Da die Bestimmung, wie erwähnt, auf oxydimetrischem oder jodometrischem Wege erfolgt, so kommt anderes Chlor, welches in nicht wirksamer, gebundener Form, also als Chlorcalcium vorhanden ist, nicht in betracht.

In Frankreich ist es gebräuchlich, den Werth des Chlorkalks nicht in Gewichtsprocenten von wirksamem Chlor, sondern in Graden auszudrücken. Diese von Gay-Lussac eingeführten Grade bedeuten Liter wirksames Chlor in 1 kg Chlorkalk. Ueber die Umrechnung der beiden Angaben siehe weiter unten.

Die Chlorkalkbestimmung wird in fast allen nicht französischen Fabriken nach der von Penot eingeführten und von Lunge in folgender Weise ausgeführten Methode vorgenommen. Die Methode beruht auf der Oxydation von Natriumarsenitlösung durch Chlorkalk, welche nach dem Schema (9) (s. oben) verläuft. Man erhält die Arsenitlösung durch Kochen von 4,911 g Arsentrioxyd mit etwa 10 g Natriumhydrocarbonat und 200 ccm Wasser bis zur vollständigen Lösung, Zusatz von 10 g Hydrocarbonat und Verdünnen auf 1 Liter. 1 ccm dieser $^1/_{10}$-normalen Lösung entspricht 0,003518 g Cl (vergl. S. 329). Um alle Rechnung zu sparen, wägt man eine solche Menge (p) Chlorkalk ein, dass, wenn man dieselbe zu 1 Liter auflöst und 50 ccm der Lösung mit n ccm Arsenitlösung titrirt, die Zahl n sofort die Procente wirksames Chlor angiebt: in 1000 ccm sind p g Chlorkalk, in 50 ccm sind $\frac{p}{20}$; $\frac{p}{20} : 0,003518\, n = 100 : n$; woraus $p = 7,036$ g Chlorkalk.

Man zerreibt 7,036 g einer guten Durchschnittsprobe in einem Porcellanmörser, dessen Ausguss unten etwas eingefettet ist, mit wenig Wasser zu einem gleichmässigen zarten Brei, verdünnt mit Wasser und spült Lösung und Rückstand in einen Literkolben, den man bis zur Marke auffüllt. Für jede Titration pipettirt man, nach gutem Umschütteln, 50 ccm in einen Kolben und lässt unter fortwährendem Umschwenken die Arsenitlösung aus der Bürette zufliessen.

Von Zeit zu Zeit bringt man ein Tröpfchen der Lösung auf ein

angefeuchtetes, Jodkalium und Stärke enthaltendes Stückchen Papier, von welchem man mehrere Streifen auf eine Glasplatte gelegt hat. So lange noch Chlorkalk vorhanden ist, wird das Papier gebläut, und die Operation ist zu Ende, wenn das Papier, gegen das Licht gehalten, nicht mehr oder kaum merklich blau gefärbt wird.

Das Reagenspapier wird bereitet, indem man 1 g Stärke mit 100 ccm Wasser kocht, in der filtrirten Lösung 0,1 g Jodkalium auflöst und mit dieser Lösung Filtrirpapier tränkt, welches man darauf bei 40 bis 50° trocknet und in gut verschlossener Flasche aufbewahrt.

Bemerkungen zu vorstehender Methode. Die Tüpfelmethode, welche im allgemeinen nicht zu empfehlen ist, hat in diesem Falle wegen der leicht abzuschätzenden Abnahme der Farbenintensität und der Schärfe der Jodstärkereaction ihre Vorzüge. Man umgeht dieselbe wohl dadurch, dass man einen geringen Ueberschuss an Arsenitlösung hinzufügt und diesen auf Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$-Jodlösung bis zur Blaufärbung zurücktitrirt. Aber dies Verfahren verlangt eine zweite Messflüssigkeit, welche bei weitem nicht so haltbar ist, wie die Arsenitlösung. Ueberdies ist zu bedenken, dass das nie im Chlorkalk fehlende Calciumhydroxyd selbst Jodlösung entfärben kann.

Es ist durchaus unstatthaft, den mit Wasser angerührten Chlorkalk sich absetzen zu lassen und nur die klare Lösung der Titration zu unterwerfen, weil nach Fr. Mohr's Versuchen die klare Lösung weniger Arsenlösung verbraucht als ein gleich grosses Volumen des Schlammes, so dass nur eine aus der gut aufgeschüttelten Flüssigkeit entnommene Probe den richtigen Durchschnittsgehalt der Einwage liefert. Hieraus ergiebt sich auch die Wichtigkeit eines gründlichen Zerreibens der Masse mit Wasser.

Die S. 357 erwähnten Gay-Lussac'schen Grade werden durch Multiplication mit 0,317 in Procente Chlor umgewandelt, wie folgende Ueberlegung zeigt. 1000 g Chlorkalk von n Grad enthalten n Liter Chlor $= 3{,}17\,n$ g Chlor (da 1 Liter Chlor 3,17 g wiegt); somit enthalten 100 g Chlorkalk $0{,}317\,n$ g Chlor, d. h. der Chlorkalk enthält $0{,}317\,n$ Procente. Umgekehrt werden Procente Chlor durch Division mit 0,317 in Grade verwandelt. Ein theoretisch zusammengesetzter Chlorkalk $Ca\genfrac{}{}{0pt}{}{<Cl}{<OCl} + H_2O$ würde 48,92 Proc. wirksames Chlor enthalten. Die Gewichtsprocente Chlor werden auch wohl englische Grade genannt.

Werthbestimmung des Chlorkalks auf gasvolumetrischem Wege.

Dieselbe kann als Controlmethode benutzt werden und gründet sich darauf, dass Chlorkalk, mit überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd versetzt, eine dem wirksamen Chlor äquivalente Menge Sauerstoff ent-

wickelt, aus deren Volumen sich die Menge des wirksamen Chlors berechnen lässt. Die Reaction verläuft nach dem Schema:

$$CaOCl_2 + H_2O_2 = CaCl_2 + H_2O + O_2$$

und kann im Nitrometer (s. unter „Stickstoff") oder im Lunge'schen Gasvolumeter (Bd. I, S. 394) ausgeführt werden. Da das zu entwickelnde Sauerstoffvolumen sich nach der Grösse der Messröhre richten muss, so ist zunächst folgende Rechnung anzustellen, um das Maximum der Substanzmenge zu kennen, welches man im Instrumente zersetzen kann. Gesetzt, das Messrohr enthält V ccm, so kann man also V ccm Sauerstoff entwickeln, welche nach der vorstehenden Gleichung in wirksames Chlor umzurechnen sind:

$$\overset{\text{g O}}{15{,}88} \text{ oder (s. Fussnote[1]) } \overset{\text{Liter O}}{11{,}11} : \overset{\text{g Cl}}{35{,}18} = V : x,$$

woraus

$$x = \frac{35{,}18}{11{,}11} V \text{ g Cl.}$$

Da der theoretisch reine Chlorkalk, nach S. 358, 48,9 Proc. wirksames Chlor enthält, so ergiebt sich aus der Proportion:

$$\overset{\text{g Cl}}{48{,}9} : \overset{\text{g Subst.}}{100} = \frac{35{,}18}{11{,}11} V : x,$$

dass $x = 6{,}48\, V$ g Chlorkalk im Instrumente zersetzt werden können. Für ein Messrohr von 50 ccm oder $V = 0{,}05$ Liter können also $6{,}48 \cdot 0{,}05 = 0{,}324$ g Chlorkalk angewandt werden.

Soll die abgelesene Zahl n Cubikcentimeter Sauerstoff ohne weiteres die Procente Chlor angeben, so berechnet man die dazu erforderliche Einwage p in folgender Weise. Nach der obigen Aequivalenz:

$$\overset{\text{Liter O}}{11{,}11} = \overset{\text{g Cl}}{35{,}18}, \text{ woraus } 1 \text{ ccm O} = \frac{35{,}18}{11111} \text{ g Cl,}$$

---

[1]) 1 Liter eines jeden Gases wiegt $\frac{M}{2}$ 0,09 g, worin M das Moleculargewicht und 0,09 das Gewicht eines Liters Wasserstoff in Gramm ist. Da für alle elementaren Gase (ausser Phosphor, Arsen und Quecksilber):

$$\frac{M}{2} = \text{A (Atomgewicht),}$$

so hat man die Proportion:

$$\overset{\text{g}}{0{,}09}\ \text{A} : \overset{\text{Liter}}{1} = \text{A} : x, \quad \text{woraus } x = \frac{1}{0{,}09} = 11{,}11 \text{ Liter,}$$

mit anderen Worten: das Atomgewicht der elementaren Gase (ausser P, As, Hg), ausgedrückt in Gramm, nimmt den Raum von 11,11 Litern ein, z. B.:

$$15{,}88 \text{ g O} = 11{,}11 \text{ Liter}, \quad 35{,}18 \text{ g Cl} = 11{,}11 \text{ Liter etc.}$$

Diese leicht zu behaltende Zahl ist bei vielen Rechnungen bequemer als das Gewicht eines Liters des Gases. — Die Zahl 0,09 ist hinreichend genau (vergl. S. 245).

verhält sich:

$$p : \frac{35{,}18}{11\,111}\, n = 100 : n,$$

(g Cl — Proc.)

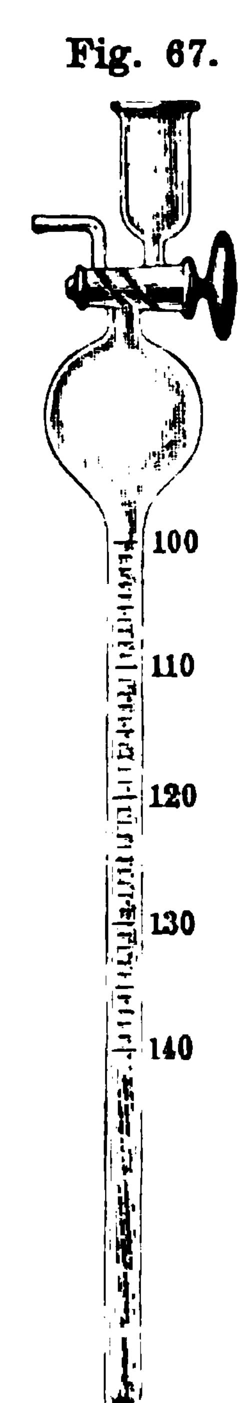
woraus sich die Einwage ergiebt:

$$p = \frac{35{,}18}{11\,111} = 0{,}3166\,\text{g Chlorkalk.}$$

Man kann also z. B. 0,3166 . 25 = 7,915 g Chlorkalk abwägen, mit Wasser zerrieben auf 250 ccm bringen und 10 ccm (= 0,3166 g Chlorkalk) zum Versuch anwenden.

Zieht man es vor, mit grösserem Gasvolumen zu arbeiten, so benutzt man ein Nitrometer oder Gasvolumeter, welches an stelle des Messrohres *A* (Fig. 29, Bd. I, S. 395) ein Rohr von der in Fig. 67 abgebildeten Form hat, und in welchem man bis zu 140 ccm Gas auffangen kann. Man kann alsdann 20 g Chlorkalk mit Wasser verreiben, auf 500 ccm auffüllen und 25 ccm (= 1 g Substanz) Flüssigkeit anwenden. Zur Berechnung dient das obige Verhältniss:

Fig. 67.



$$1\,\text{ccm O} = \frac{35{,}18}{11\,111} = 0{,}003166\,\text{g}$$

oder, da 1 g Chlorkalk zersetzt wird:

$$1\,\text{ccm O} = 0{,}3166\,\text{Proc. Cl.}$$

Ausführung der Bestimmung. Man verreibt die abgewogene Menge Chlorkalk mit Wasser und spült dieselbe in den Messkolben, wie S. 357 angegeben wurde. Aus der gut umgeschüttelten Flüssigkeit nimmt man mit der Pipette 10 bezw. 25 ccm heraus und bringt dieselben in den äusseren Raum des Anhängefläschchens (Bd. I, S. 395), während die erforderliche Menge Wasserstoffsuperoxyd in das innere Cylinderchen gefüllt wird. Der annähernde Gehalt des Wasserstoffsuperoxyds wird als bekannt vorausgesetzt, so dass man das anzuwendende Volumen desselben berechnen und sicher sein kann, einen Ueberschuss eingefüllt zu haben (1 ccm 3 procentiges Superoxyd entwickelt 10 ccm Sauerstoff, vergl. S. 211). Das Superoxyd muss durch Zusatz einiger Tropfen Natronlauge schwach alkalisch gemacht werden. Man operirt nun genau in der Weise, wie Bd. I, S. 397 beschrieben wurde. Nach dem Vermischen der Flüssigkeiten schüttelt man nur eine bis zwei Minuten lang und liest das Gasvolumeter sofort ab, wenn man über den Ausgleich der Temperatur sicher sein kann.

Nach Lunge's Versuchen üben die festen Theilchen in der trüben Chlorkalklösung keinen katalytischen Einfluss auf das Wasserstoffsuperoxyd aus, so dass hierin keine Gefahr für eine vermehrte Gas-

entwicklung zu suchen ist. Dennoch ergiebt die Methode durchschnittlich 0,15, höchstens 0,2 Proc. Chlor mehr als die Penot'sche Methode, eine Differenz, für welche eine Erklärung bisher noch nicht gegeben ist.

Auf alle Fälle ist es nöthig, mit der Ablesung nicht länger, als eben erforderlich ist, zu warten, weil sonst durch spontane Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds etwas Sauerstoff entwickelt werden kann.

Ferner macht A. Baumann[1]) darauf aufmerksam, dass leicht zu hohe Resultate erzielt werden, wenn das Wasserstoffsuperoxyd in verschlossenen Gefässen aufbewahrt und vor dem jeweiligen Gebrauch nicht umgeschüttelt wurde. Denn der durch allmähliche Zersetzung der Substanz frei werdende Sauerstoff bleibt zum Theil gelöst und entweicht, wenn er nicht vorher durch Schütteln entfernt wurde, beim Schütteln des Anhängefläschchens und giebt alsdann Anlass zu Fehlern.

Die Wasserstoffsuperoxydlösung darf ferner nicht zu concentrirt sein, weil die freiwillige Zersetzung um so leichter stattfindet, je concentrirter die Lösung ist. Baumann empfiehlt $1^1/_2$- bis 2procentige Lösungen, also solche, von denen 1 ccm etwa 5 bis 7 ccm Sauerstoff entwickelt. Wenn man stärkere Lösungen als diese zu verdünnen hat, so schadet ein kleiner Ueberschuss an Wasser nicht. Von richtig verdünntem Reagens ist dann auch die Menge des Ueberschusses an Reagens selbst ohne Einfluss. Ein zu grosser Zusatz von Natronlauge muss vermieden werden; der Zusatz genügt, wenn die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagirt und (bei unreinem Präparat) einen flockigen Niederschlag zeigt.

Benutzt man das Gasvolumeter, so wird der Sauerstoff selbstredend über Quecksilber gesammelt. Hat man aber nur ein Nitrometer zur Verfügung, so kann man als Sperrflüssigkeit ebenso gut Wasser benutzen.

Nachweis und Bestimmung von Calciumchlorat im Chlorkalk.

Enthält das Calciumhydroxyd, aus welchem der Chlorkalk dargestellt wird, Calciumcarbonat, so entsteht freie unterchlorige Säure[2]):

$$CaCO_3 + 2\,Cl_2 + H_2O = 2\,HOCl + CaCl_2 + CO_2,$$

welche sich rasch unter Bildung von Chlorsäure zersetzt:

$$3\,HClO = 2\,HCl + HClO_3,$$

so dass also schon frisch bereiteter Chlorkalk einen Gehalt an Calciumchlorat aufweisen kann. Zum Nachweis der Chlorsäure verfährt R. Fresenius[3]) wie folgt.

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 450. — [2]) A. W. Williamson, Ann. Chem. Pharm. 54, 140 (1845). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 434 (1895).

Man verreibt 20 g Chlorkalk mit Wasser nach S. 357, bringt die Mischung auf 1 Liter, schüttelt gut um und lässt absitzen. 50 ccm der durch ein trockenes Filter gegossenen Lösung versetzt man in einer Kochflasche mit einer neutralen Lösung von Bleiacetat in einigem Ueberschuss. Hierdurch entsteht anfangs ein weisser, aus Bleichlorid und Bleihydroxyd bestehender Niederschlag, der, infolge der Einwirkung des Calciumhypochlorits auf das Bleichlorid, bald gelb und unter Freiwerden von Chlor braun wird, also in Bleisuperoxyd übergeht:

$$Ca(ClO)_2 + PbCl_2 = PbO_2 + CaCl_2 + Cl_2.$$

Nachdem sich der Niederschlag abgesetzt hat, fügt man noch etwas Bleiacetatlösung hinzu, und falls hierdurch noch eine Fällung entsteht, weitere Bleilösung, so dass auf jeden Fall ein Ueberschuss derselben vorhanden ist. Man lässt 8 bis 10 Stunden unter öfterem Umschütteln in der offenen Kochflasche stehen, wonach der Chlorgeruch vollständig verschwunden ist; das Chlor verflüchtigt sich zum Theil, der grössere Theil desselben aber wirkt auf das überschüssige Bleiacetat ein unter Bildung von Chlorblei, Bleisuperoxyd und freier Essigsäure:

$$2\,Pb(C_2H_3O_2)_2 + Cl_2 + 2\,H_2O = PbCl_2 + PbO_2 + 4\,C_2H_4O_2.$$

Während bei dieser Behandlung das Hypochlorit vollständig zersetzt wird, wird das Chlorat nicht angegriffen und befindet sich also nach dem Abfiltriren des Bleisuperoxyds und Chlorbleies neben überschüssigem Bleisalz in Lösung. Nachdem man das gelöste Blei durch in geringem Ueberschuss zugesetzte verdünnte Schwefelsäure abgeschieden hat, erkennt man die Chlorsäure im Filtrat vom Bleisulfat dadurch, dass die mit Indigolösung schwach blau gefärbte Flüssigkeit, auf tropfenweisen Zusatz von schwefliger Säure, entfärbt wird (s. Chlorsäure, S. 366). Man muss mit dem Zusatz der schwefligen Säure vorsichtig sein, damit dieselbe nur hinreicht, die Chlorsäure zu niedrigen Oxydationsstufen des Chlors oder zu Chlor selbst zu reduciren, durch welche die Entfärbung des Indigos bewirkt wird. Ein Ueberschuss von schwefliger Säure würde sich mit dem Chlor zu Schwefelsäure und Salzsäure umsetzen, so dass keine Wirkung auf den Indigo stattfinden könnte.

Dass sich bei diesem Verfahren nicht etwa Chlorsäure erst bildet, hat Fresenius durch directe Versuche nachgewiesen.

Zur Bestimmung des Chlorats verfährt man genau, wie vorhin angegeben, bis zu dem Punkte, wo man das Bleisuperoxyd und Bleichlorid abfiltrirt hat. Man wäscht diesen Niederschlag aus, bis das Waschwasser keine saure Reaction mehr zeigt, concentrirt die Waschwasser etwas durch Abdampfen und vermischt sie mit dem Filtrate. Zu der Lösung fügt man Natriumcarbonatlösung in geringem Ueberschuss, filtrirt die gefällten Carbonate von Blei und Calcium nach einiger Zeit ab, wäscht aus und verdampft Filtrat und Waschwasser

auf dem Wasserbade bis zur Trockne und bestimmt im Rückstande die Chlorsäure auf jodometrischem Wege (s. Chlorsäure, S. 369). 6 J entsprechen 1 $HClO_3$.

Um **Chlorid neben Hypochlorit** zu bestimmen, ermittelt man in einer Probe den Gehalt an Hypochlorit nach einer der angegebenen Methoden. In einer anderen Probe reducirt man das Hypochlorit, am bequemsten durch Wasserstoffsuperoxyd, zu Chlorid und bestimmt nun das Gesammtchlorid durch Silbernitrat, wonach sich das ursprünglich vorhandene Chlorid durch Differenzrechnung ergiebt.

Bestimmung von freiem Chlor neben freier unterchloriger Säure.

Durch Einwirkung von Chlor auf ein Hypochlorit bildet sich zuweilen freie unterchlorige Säure, indem wahrscheinlich folgende Zersetzung stattfindet:

$$NaOCl + Cl_2 + H_2O = NaCl + 2HOCl.$$

Das freie Chlor könnte also hier nicht in der Weise bestimmt werden, dass man dasselbe durch Erhitzen austreibt, in Jodkaliumlösung auffängt und das frei gemachte Jod titrirt, weil die freie unterchlorige Säure mit überdestilliren würde.

Zur Bestimmung von Chlor neben freier unterchloriger Säure benutzt J. Bhaduri[1]) die S. 355 erwähnte verschiedene Einwirkung der letzteren auf metallisches Quecksilber. Schüttelt man eine Lösung, welche Chlor, unterchlorige Säure und Hypochlorit enthält, mit Quecksilber, so bildet das Chlor unlösliches Mercurochlorid, die unterchlorige Säure bildet Mercurioxychlorid, und das Hypochlorit bildet Mercurioxyd. Man filtrirt den Niederschlag sammt dem überschüssigen Quecksilber ab, wäscht gut aus und behandelt ihn mit einem sehr geringen Ueberschuss von verdünnter Salzsäure, wodurch Mercurioxyd und Mercurioxychlorid gelöst werden, während das von der Einwirkung des Chlors herrührende Mercurochlorid (neben dem metallischen Quecksilber) ungelöst zurückbleibt.

Um in dem so erhaltenen Mercurochlorid das Chlor zu bestimmen, erhitzt man dasselbe mit reiner Natronlauge ungefähr 15 Minuten lang bis fast zum Kochen, lässt vollständig erkalten und wäscht das Mercurooxyd mit kaltem Wasser aus. In dem schwach mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate fällt man das Chlor durch Silbernitrat. Das gefundene Chlor entspricht also dem in freiem Zustande in der Lösung enthalten gewesenen.

Bhaduri hat festgestellt, dass Mercurochlorid weder durch geringes Erwärmen, noch durch lange Berührung mit Natronlauge, sondern erst in der Siedehitze vollständig zersetzt wird. Das Filtriren und

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 13, 407 (1897).

Auswaschen muss indess in der Kälte geschehen, weil Mercurooxyd in der Wärme etwas löslich ist.

Bestimmung der Alkalität der Hypochlorite.

Die Bleichflüssigkeiten, welche eine der Chlorkalklösung analoge Zusammensetzung haben, mit dem Unterschiede, dass sie Kalium oder Natrium an stelle von Calcium enthalten [1]), sind stets mehr oder weniger alkalisch durch die Gegenwart von Alkalihydroxyd oder -carbonat, zu deren Bestimmung N. G. Blattner [2]) folgende Methoden angegeben hat.

1. Zerstörung des Hypochlorits durch Ammoniak. Kocht man die Lösung eines Bleichsalzes, z. B. des Chlorkalks, mit überschüssigem Ammoniak, so findet nach M. Kolb [3]) folgende Zersetzung statt:

$$2\,NH_3 + 3\,CaOCl_2 = 3\,CaCl_2 + 2\,H_2O + 2\,N.$$

Nach Verjagen des überschüssigen Ammoniaks kann man im Rückstande das vorhandene Hydroxyd bezw. Carbonat mit Normalsäure titriren.

Nach Blattner verdünnt man 25 ccm der Bleichflüssigkeit in einem 250 ccm-Kolben mit 50 bis 100 ccm Wasser, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu und erhitzt allmählich bis zur Zersetzung des Hypochlorits. Danach wird die Lösung durch Kochen stark eingedampft, um alles Ammoniak auszutreiben. Lösungen, welche nur schwach alkalisch sind, werden bis zur Trockne verdampft, da die letzten Spuren von Ammoniak schwer zu entfernen sind.

Im einen wie im anderen Falle füllt man den Kolben bis zur Marke mit Wasser, filtrirt durch ein trockenes Filter und titrirt 100 ccm des kalten Filtrats (= 10 ccm ursprünglicher Lösung) mit Normal-Schwefelsäure oder -Salzsäure unter Anwendung von Methylorange als Indicator. Hierdurch erfährt man die Gesammtalkalität, welche in Gewichtstheilen Na_2O (bezw. K_2O) pro Liter, oder in Gewichtsprocenten ausgedrückt wird. 1 ccm Normal-Schwefelsäure (= 0,04868 g H_2SO_4) oder 1 ccm Normal-Salzsäure (= 0,03618 g HCl) entspricht 0,03082 g Na_2O (H = 1).

Die Bestimmung von Alkalihydroxyd neben Carbonat geschieht nach Bd. I, S. 883 oder 885.

Die Einwirkung des Ammoniaks darf nur durch gelindes Erhitzen unterstützt werden, weil sonst Chlor oder flüchtige Chlorverbindungen unter Bildung von Alkalihydroxyd entweichen könnten. Die Titration

---

[1]) Die richtigen Bezeichnungen für diese Flüssigkeiten sind: eau de Javelle, eine Lösung von Kaliumhypochlorit und Chlorkalium, und liqueur de Labarraque, eine Lösung, welche die entsprechenden Natriumverbindungen enthält. Letztere Flüssigkeit ist die häufiger angewandte, wird aber meist als eau de Javelle bezeichnet. — [2]) Chem.-Ztg. 16, 885 (1892). — [3]) Ann. Chim. Phys. [4] 12, 269 (1867).

wird am besten unter Anwendung von Methylorange in der Kälte ausgeführt, weil es sich um die Gesammtbestimmung von Alkalihydroxyd und Carbonat handelt.

Es ist zu bemerken, dass die Zersetzung des Hypochlorits bequemer durch Wasserstoffsuperoxyd als durch Ammoniak bewirkt werden kann.

2. Die Zersetzung des Hypochlorits lässt sich nach Blattner ferner durch die Sesquioxyde des Kobalts oder Nickels erreichen.

Zur Darstellung der letzteren fällt man ein Kobalt- oder Nickelsalz (Chlorid, Sulfat oder Nitrat) in der Hitze mit Natriumhypochlorit, wäscht den schwarzen Niederschlag so lange mit heissem Wasser aus, bis das Waschwasser keine Chlorreaction mehr zeigt, und hebt das Sesquioxyd unter Wasser in einer Flasche auf.

25 ccm der Bleichflüssigkeit werden in einem 250 ccm-Kolben mit etwas Wasser verdünnt, mit einer kleinen Menge des in Wasser suspendirten Sesquioxyds versetzt und erhitzt. Man erhitzt anfangs schwach, um keine stürmische Reaction hervorzurufen, und dann nach und nach zum Kochen. Das Auffüllen mit ausgekochtem destillirtem Wasser, Filtriren und Titriren geschieht genau, wie bei der ersten Methode angegeben.

3. Kommt es darauf an, nur das Alkali- oder Erdalkalihydroxyd einer Bleichflüssigkeit zu bestimmen, so kann dies durch directe Titration unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator geschehen. Die rothe Färbung des letzteren bleibt so lange bestehen, als noch freies Alkali zugegen ist; sobald dieses durch die Säure gesättigt ist, zerstört das frei werdende Chlor die Färbung, welche alsdann durch Zusatz von Alkali nicht wieder hervorgerufen werden kann.

Man verdünnt 10 ccm der zu prüfenden Bleichflüssigkeit mit etwa 150 ccm kaltem destillirtem Wasser, welches vorher ausgekocht worden war, und färbt dieselbe mit einigen Tropfen Phenolphtaleïnlösung (1 g in 100 g verdünntem Alkohol). Lässt man nun unter Umrühren Normal-Schwefelsäure zutropfen, so wird das Phenolphtaleïn durch den Contact mit der geringen Menge Chlor, welche jeder einfallende Tropfen Säure momentan in Freiheit setzen kann, die aber sofort von dem noch vorhandenen Alkalihydroxyd absorbirt wird, nach und nach zerstört. Die Zerstörung kann oft vollständig sein, bevor die Titrirung beendigt ist, so dass es nothwendig ist, während des Titrirens von Zeit zu Zeit einen Tropfen Phenolphtaleïnlösung zuzusetzen, um sich zu vergewissern, ob noch freies Alkali vorhanden ist oder nicht. Die Titration ist beendet, wenn beim Zusetzen eines Tropfens Indicatorlösung die Färbung nach 5 Secunden beim Umrühren verschwunden ist.

Jeder Cubikcentimeter Normalsäure entspricht, wie oben angeführt, 0,0308 g Na_2O, welches in Form von Hydroxyd in den 10 ccm der zu untersuchenden Lösung enthalten ist.

Chlorate.

Qualitativer Nachweis der Chlorate. Sämmtliche Chlorate sind in Wasser löslich wie die Nitrate. Die trockenen Salze geben, mit Salzsäure übergossen, ein grüngelbes Gas von eigenthümlichem, chlorähnlichem Geruch, welches aus einem Gemisch von Chlor und Chlorperoxyd ClO_2 in wechselnden Mengen besteht. Lösungen der Chlorate werden durch Salzsäure unter Bildung von Chlor zersetzt:

$$KClO_3 + 6HCl = KCl + 3H_2O + 6Cl.$$

Die Lösungen der Chlorate für sich, sowie nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure, also eine verdünnte Lösung von freier Chlorsäure, entfärben die Indigolösung nicht. Fügt man aber zu einer mit Indigo blau gefärbten Lösung eines Chlorats Salzsäure, so tritt infolge des Freiwerdens von Chlor Entfärbung ein; oder fügt man zu einer mit Schwefelsäure versetzten und mit Indigo blau gefärbten Lösung eines Chlorats vorsichtig eine geringe Menge einer Lösung schwefliger Säure oder von Natriumsulfit, so tritt ebenfalls Entfärbung ein, in diesem Falle durch die bei der Reduction entstandenen niederen Oxydationsstufen des Chlors (vergl. S. 362).

Um in der Lösung eines Chlorats das Chlor durch Silberlösung nachweisbar zu machen, erwärmt man die Lösung mit Schwefelsäure und metallischem Zink oder mit Essigsäure und Zinkstaub; hierbei wird das Chlorat durch den nascirenden Wasserstoff zu Chlorid reducirt. In neutraler wässeriger Lösung kann man ein Alkalichlorat in Chlorid umwandeln dadurch, dass man in die Lösung einen Streifen Zinkblech bringt, welcher vorher durch Einlegen in eine 1 procentige Lösung von Kupfersulfat mit einer dünnen Schicht von Kupfer überzogen worden war[1]); erhitzt man die Lösung zum Kochen, so geht die Reduction unter Abscheidung von Zinkoxyd vor sich.

Bringt man in ein Uhrglas oder eine Porcellanschale einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure und fügt eine sehr geringe Menge eines Chlorats hinzu, so färbt sich die Säure durch aufgelöstes Chlorperoxyd ClO_2 intensiv gelb und zeigt auch den charakteristischen Geruch dieses Gases. Die durch die Schwefelsäure in Freiheit gesetzte Chlorsäure zerfällt bei dieser Reaction in Chlorperoxyd und Ueberchlorsäure $HClO_4$:

$$3KClO_3 + 3H_2SO_4 = 3KHSO_4 + 2ClO_2 + HClO_4 + H_2O.$$

In anbetracht der Leichtigkeit, mit welcher das Chlorperoxyd unter heftiger Explosion zerfällt (schon bei 60°), ist Erwärmen zu vermeiden und der Versuch nur mit sehr geringen Substanzmengen und nicht im Reagircylinder anzustellen.

---

[1]) Gladstone-Tribe's Kupferzinkelement, Chem. News 27, 103 (1873).

Fügt man zu der Lösung eines Chlorats in concentrirter Schwefelsäure, welche mit der beim vorigen Versuche anempfohlenen Vorsicht bereitet wurde, einen Tropfen einer Lösung von Anilinsulfat, so nimmt die Flüssigkeit eine tief blaue Färbung an, welche durch Hinzufügen einiger Tropfen Wasser noch verstärkt wird. Salpetersäure giebt diese Reaction nicht.

Nachweis von Chlorid, Hypochlorit und Chlorat neben einander. Man sucht zuerst die Gegenwart des Hypochlorits nachzuweisen, indem man die kalte Lösung des Gemisches mit Bleiacetat (oder auch Manganosulfat) versetzt und beobachtet, ob sich sofort oder ein nach einiger Zeit braun werdender Niederschlag bildet (vergl. S. 354, 362).

Ist Hypochlorit vorhanden, so kann man die Gegenwart von Chlorat entweder im Filtrat nach S. 362 erkennen, oder auch dadurch, dass man das Hypochlorit in einer neuen Probe der Lösung durch Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd zu Chlorid reducirt (S. 358), wobei das Chlorat nicht verändert wird, das gesammte Chlorid durch eine Lösung von Silbersulfat als Chlorsilber abscheidet und zum Filtrat vom letzteren etwas Schwefelsäure und Ferrosulfatlösung hinzufügt. Hierdurch wird die Chlorsäure zu Chlorwasserstoff reducirt, welche mit dem überschüssigen Silbersalz eine neue Fällung von Chlorsilber giebt.

In einer Lösung, welche Hypochlorit enthält, ist die Anwesenheit von Chlorid mit Sicherheit anzunehmen, da die gewöhnliche Bildung der Hypochlorite ohne Bildung von Chlorid nicht möglich ist. Ein qualitativer Nachweis von Chlorid neben Hypochlorit ist nicht möglich, weil einerseits bei allen Reactionen auf Chloride auch der Chlorgehalt der Hypochlorite mit angezeigt wird und anderseits eine Beseitigung der Hypochlorite ohne Bildung von Chlorid nicht möglich ist. Ein Nachweis von Chlorid neben Hypochlorit könnte sich also nur auf eine quantitative Analyse stützen, indem man in einer Probe nach Reduction des Hypochlorits zu Chlorid, z. B. durch arsenige Säure (S. 333 u. 338) oder durch schweflige Säure, den Gesammtchlorgehalt und in einer anderen Probe das Hypochlorit bestimmt und das Chlorid aus der Differenz berechnet.

Enthält die Lösung kein Hypochlorit, so findet man Chlorat neben Chlorid, indem man eine Probe der Lösung, wie vorhin, mit überschüssiger, schwach schwefelsaurer Lösung von Silbersulfat versetzt, das Chlorsilber abfiltrirt und das Filtrat mit einem Tropfen Ferrosulfatlösung versetzt; eine neue Fällung von Chlorsilber zeigt die Gegenwart von Chlorat an.

Bei diesen Untersuchungen ist Erhitzen der Lösungen zu vermeiden, weil Hypochlorite durch die Wärme in Chlorid und Chlorat zerfallen:

$$3\,NaClO = 2\,NaCl + NaClO_3.$$

Gewichtsanalytische Bestimmung der Chlorate. Sämmtliche Methoden gehen davon aus, das Chlorat zu Chlorid zu reduciren. In letzterem wird der Chlorgehalt durch Fällen mit Silberlösung bestimmt und das Chlorat aus dem gewogenen Chlorsilber berechnet.

Reduction der Chlorsäure durch Ferrohydroxyd. Chlorsäure wird durch Ferrosulfat in saurer Lösung sehr schnell reducirt. Damit aber beim Erhitzen kein Chlorwasserstoff entweicht, muss die Reduction in alkalischer oder besser in neutraler Lösung vorgenommen werden. Kocht man die Lösung mit Eisenvitriol und überschüssiger Kali- oder Natronlauge, so veranlasst der Niederschlag von Ferrohydroxyd starkes Stossen der Flüssigkeit, und die Reduction geht langsam vor sich. Fügt man jedoch nach Fr. Becker[1]) zu der mit genügend Eisenvitriol versetzten Lösung des Chlorats nur so viel Kalilauge, dass eben ein geringer Niederschlag von Ferrohydroxyd entsteht, und kocht, so zeigt das sofort sich bildende rothe Ferrihydroxyd die Reduction an, und letztere ist in einer Viertelstunde vollständig. Man filtrirt, säuert die kalte Lösung mit Salpetersäure an und fällt das Chlor mit Silbernitrat nach S. 331:

$$1\,AgCl = 0{,}8551\,KClO_3.$$

Um sich zu überzeugen, dass die Reduction vollständig ist, kann man das Filtrat auf 250 ccm bringen, einen kleinen aliquoten Theil desselben mit Schwefelsäure ansäuern, mit Indigolösung schwach blau färben und mit wenig schwefliger Säure versetzen (vergl. S. 366). Tritt keine Entfärbung ein, so war alle Chlorsäure reducirt worden.

Reduction der Chlorsäure durch Zinkpulver. Becker (loc. cit.) fand, dass die Reduction leichter ist, wenn man anstatt des S. 366 erwähnten Kupfer-Zinkelementes verkupferten Zinkstaub benutzt. Man versetzt die 50 ccm betragende Lösung, welche etwa 0,5 g Kaliumchlorat enthält, mit 10 g chlorfreiem Zinkstaub und einigen Tropfen Kupfersulfatlösung, kocht eine halbe Stunde, filtrirt und bestimmt das Chlorid wie bei der vorhergehenden Methode.

Es versteht sich von selbst, dass diese Methoden nur dann direct den Gehalt an Chlorat ergeben, wenn die Lösung frei ist von Chlorid (s. weiter unten).

Maassanalytische Bestimmung der Chlorsäure. a) Durch Eisenoxydulsalz. Man bringt die Chloratlösung in den Ventilkolben (Bd. I, S. 393, Fig. 28), fügt 25 ccm der dort beschriebenen, stark schwefelsauren Eisenvitriollösung hinzu und kocht bei aufgesetztem Ventil 10 Minuten lang. Nach erfolgter Abkühlung titrirt man das nicht oxydirte Eisenoxydul mit $\frac{n}{2}$-Chamäleon zurück, wobei sich ein

---

[1]) Repert. d. anal. Chem. 1, 377 (1881).

Zusatz von Mangansulfatlösung (S. 346 und Bd. I, S. 447) empfiehlt, da die Lösung Salzsäure enthält [1]).

Die Berechnung gründet sich auf das Reactionsschema:

$$\underset{6.150,95}{6\,FeSO_4} + \underset{121,68}{KClO_3} + 4\,H_2SO_4$$
$$= 3\,Fe_2(SO_4)_3 + KHSO_4 + HCl + 3\,H_2O,$$

wonach also 6.150,95 oxydirtes Ferrosulfat 121,68 $KClO_3$ entsprechen. Nach Bd. I (loc. cit.) entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$-Chamäleon 0,07548 g $FeSO_4$ (H = 1). Wurden nun zur Titration von 25 ccm der Eisenlösung *n* ccm und beim Zurücktitriren *m* ccm Chamäleon verbraucht, so sind $(n - m)$ 0,07548 g $FeSO_4$ durch die Chlorsäure oxydirt worden. Nach der Proportion:

$$\overset{FeSO_4}{6.150,95} : \overset{KClO_3}{121,68} = (n - m)\,0,07548 : x$$

enthielt die untersuchte Lösung also

$$x = (n - m)\,0,01014\,g\,KClO_3.$$

b) Auf jodometrischem Wege nach Bunsen. Zersetzt man Chlorate durch Erhitzen mit überschüssiger Salzsäure und leitet das entwickelte Gas in überschüssige Jodkaliumlösung ein, so werden auf 1 Mol. Chlorat immer 6 Atome Jod ausgeschieden. Der Vorgang lässt sich also schematisch in folgender Weise darstellen:

$$KClO_3 + 6\,HCl = KCl + 3\,H_2O + 6\,Cl.$$

Ob sich hierbei Chlor oder niedrige Oxydationsstufen desselben bilden, ist für die Einwirkung auf das Jodkalium gleichgültig, da die niederen Oxyde in derselben Weise wirken wie das freie Chlor.

Man bringt rauchende Salzsäure in das Zersetzungskölbchen (Bd. I, S. 388, Fig. 25), wirft das gewogene Chlorat hinzu, verschliesst sofort und verfährt im übrigen wie a. a. O., S. 389 für Braunstein beschrieben ist.

Aus den bei der Jodtitration verbrauchten Cubikcentimetern $\frac{n}{10}$-Thiosulfat berechnet sich die Menge von Chlorat, z. B. von Kaliumchlorat, mit Hülfe folgender Aequivalentzahlen:

$$\underset{6.246,46}{6\,(Na_2S_2O_3 + 5\,H_2O)} = 6\,J = 6\,Cl = \underset{121,68}{KClO_3},$$

[1]) Nach Bhaduri's [Zeitschr f. anorg. Chem. 13, 387 (1897)] Versuchen lässt sich die Titration in salzsaurer Lösung genau ausführen, wenn man in kalter, verdünnter Lösung titrirt und ein nicht zu grosser Ueberschuss von Salzsäure vorhanden ist.

und da 1 ccm $\frac{n}{10}$ - Thiosulfat 0,024646 g Salz enthält, so entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$ - Thiosulfat:

$$\frac{0,012168}{6} = 0,002018\,g\ KClO_3.$$

Specielle Methoden.

Gegen die jodometrische Destillationsmethode sind von verschiedenen Autoren Einwürfe gemacht worden, sowohl bezüglich ihrer Anwendung auf die Chloratbestimmung allein, als auch auf die Bestimmung von Chlorat neben Hypochlorit. Die einen finden überhaupt zu wenig Chlor, andere werfen der Methode vor, dass sie nur unter peinlichster Einhaltung der Vorsichtsmaassregeln genaue Resultate liefert. Es wurde deshalb vorgeschlagen, die Destillationsmethode zu verlassen und in der Art zu verfahren, dass man das Chlorat mit Salzsäure und überschüssigem Jodkalium zusammen in verschlossener Flasche erhitzt und das ausgeschiedene Jod direct in der Flasche titrirt. Die Methode ist umständlich und verlangt ebenfalls das genaue Einhalten verschiedener Bedingungen.

De Koninck und Nihoul haben mit ihrem, bei der Bestimmung der Nitrate (s. diese) beschriebenen Apparate sehr genaue Zahlen nach der jodometrischen Methode erhalten [1]).

H. Ditz und H. Knöpfelmacher [2]) haben versucht, diese Umsetzung bei gewöhnlicher Temperatur zu erreichen, gelangten aber zu keinen befriedigenden Resultaten, weil schon Jodkalium durch die Salzsäure allein unter Jodausscheidung zersetzt wird. Sie haben deshalb das Jodkalium durch Bromkalium ersetzt und sehr gute Resultate erhalten, indem sie wie folgt verfahren.

Man lässt die Chloratlösung auf Zusatz von Salzsäure und überschüssigem Bromkalium in verschlossener Flasche, ohne zu erhitzen, eine Zeit lang stehen, wobei eine dem Chlor des Chlorats äquivalente Menge Brom ausgeschieden wird, fügt alsdann überschüssiges Jodkalium hinzu und titrirt das durch das freie Brom ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat. Der durch die Einwirkung von Salzsäure auf das Bromkalium gebildete Bromwasserstoff zersetzt das Jodkalium nicht unter Jodausscheidung, wie durch Controlversuche festgestellt wurde.

Die Zuverlässigkeit des Resultats hängt indess von der Einrichtung des Zersetzungsapparates ab; derselbe darf nur aus Glastheilen

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 481. — [2]) Ibid. 1899, 1195 und 1217; Chem.-Ztg. 25, 727 (1901).

zusammengesetzt sein und muss jeden Verlust von Bromdämpfen verhüten. Die genannten Autoren benutzen den in Fig. 68 abgebildeten Apparat.

Die etwa $1^1/_2$ Liter fassende Flasche ist mit einem eingeschliffenen Glasstopfen versehen, welcher den central eingeschmolzenen Hahntrichter *a* und das seitlich angeschmolzene Waschgefäss *b* trägt. Der Inhalt der Trichterkugel ist etwa 300 ccm, der des Waschgefässes etwa 20 ccm.

Fig. 68.

Das Gefäss *b* wird bis zu drei Viertel seiner Höhe mit 5 procentiger Jodkaliumlösung beschickt. Man bringt die Lösung des Chlorats (etwa 0,1 g Kaliumchlorat) und 10 ccm einer 10 procentigen Bromkaliumlösung in die Flasche, verschliesst die Flasche mit dem Aufsatz und lässt durch den Hahntrichter 50 ccm concentrirte Salzsäure einfliessen, wonach man den Trichter durch den Hahn und das Austrittsröhrchen des Gefässes *b* mit einem Glasstopfen verschliesst, um bei der auf die Reaction folgenden Luftverdünnung ein etwaiges Zurücktreten der Jodkaliumlösung in die Flasche zu verhindern.

Nach fünf Minuten wird der Trichter mit destillirtem Wasser gefüllt, der Hahn geöffnet und dann erst der Glasstopfen des Gefässes *b* abgenommen. Man lässt nun 500 bis 600 ccm Wasser zufliessen. Die mit der austretenden Luft entweichenden Bromdämpfe werden vom Jodkalium unter Jodausscheidung absorbirt; von den ebenfalls absorbirten Salzsäuredämpfen ist, wie Versuche gezeigt haben, eine Jodausscheidung während der Dauer der Bestimmung nicht zu befürchten. Hierauf giebt man durch den Hahntrichter 20 ccm der 5 procentigen Jodkaliumlösung zu und schüttelt bei verschlossenem Hahn stark um wodurch eine vollständige Umsetzung des Broms mit dem Jodkalium erzielt wird. Die noch freie Salzsäure bewirkt in ihrer jetzigen Verdünnung keine Jodausscheidung aus dem Jodkalium, vorausgesetzt, dass letzteres frei ist von Jodat.

Nachdem man den Trichterhahn wieder geöffnet, treibt man die Jodkaliumlösung aus dem Gefässe *b* durch Blasen in die Flasche über, spült das Gefäss mehrmals mit Wasser aus und titrirt nach Abnahme und Abspülen des Aufsatzes das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat.

Da nach der Gleichung S. 369 $6\,Cl = KClO_3$, so entsprechen also auch $6\,J$:

$$1\,KClO_3 \text{ oder } 6 \,.\, 126{,}9\,g\,J = 121{,}68\,g\,KClO_3,$$

somit

$$1\,g\,J = \frac{121{,}68}{755{,}4} = 0{,}1611\,g\,KClO_3.$$

Entspricht also 1 ccm Thiosulfat *a* g Jod, und werden *b* ccm des ersteren verbraucht, so entsprechen dieselben 0,1611 . *a* . *b* g $KClO_3$.

Ist die Thiosulfatlösung genau $^1/_{10}$-normal, so dass also 1 ccm derselben 0,01259 g J entspricht, so zeigen *b* ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat 0,002028 *b* g $KClO_3$ an.

Bemerkungen zu vorstehender Methode. Nach den Versuchen von Ditz [1]) ist die Umsetzung zwischen Chlorat, Bromkalium und Salzsäure unter gewissen Versuchsbedingungen eine augenblickliche. Um indessen auch bei verschiedenen Concentrationsverhältnissen sicher zu sein, dass die Reduction des Chlorats vollständig ist, lässt man derselben allgemein fünf Minuten Zeit.

Der auf 50 ccm normirte Salzsäurezusatz bezieht sich auf ein Volumen Chloratlösung von etwa 25 ccm. Bei grösserer Verdünnung der zu analysirenden Lösung muss der Salzsäurezusatz verhältnissmässig vermehrt werden, z. B. für 50 ccm Lösung 100 ccm concentrirte Salzsäure. In diesem Falle ist dann auch der Wasserzusatz vor dem Hinzufügen des Jodkaliums entsprechend zu vermehren.

Bei Anwendung von 50 ccm Salzsäure können auch geringere Mengen von Chlorat, z. B. 0,003 g $KClO_3$, bestimmt werden.

Die Methode hat ihre Hauptbedeutung für die Chloratbestimmung in elektrolytischen Bleichlaugen sowie in den Laugen der Kaliumchloratfabrikation. In beiden Fällen wird das wirksame Chlor des in diesen Flüssigkeiten vorhandenen Hypochlorits mitbestimmt. Dieses Chlor ist daher in einer besonderen Probe nach dem Penot'schen Verfahren zu ermitteln und von dem Gesammtchlor, welches nach Ditz gefunden wurde, abzuziehen. Man bemisst die anzuwendende Laugenmenge so, dass sie ungefähr 0,1 g Chlorat, berechnet auf $KClO_3$, enthält, so dass man also 40 bis 50 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat verbraucht. Nachdem man die Lauge zur Verjagung des freien Chlors vorher erhitzt hat, kann sie noch warm sofort in die Flasche gefüllt werden.

Die Chloratbestimmung ist in genannten Fällen also eine Differenzbestimmung, was ohne Nachtheil ist, so lange der Chloratgehalt ein verhältnissmässig grosser ist.

Wollte man die Methode indess zur Bestimmung von relativ geringen Mengen von Chlorat neben Hypochlorit anwenden, z. B. beim Chlorkalk, so müsste man das Hypochlorit vorher zerstören, was durch Kochen mit Ammoniak, Wasserstoffsuperoxyd oder Kobalt-(Nickel-) sesquioxyd geschehen kann (vergl. S. 364, 365).

[1]) Chem.-Ztg. 25, 727 (1901).

Die citirte Arbeit von Ditz und Knöpfelmacher enthält eine ausführliche Zusammenstellung der bis dahin vorgeschlagenen Methoden zur Bestimmung von Chlorat neben Hypochlorit.

Bestimmung von Chlorat neben Chlorid. Eine directe Trennung kann bewirkt werden, indem man zunächst durch Zufügen von Silbernitratlösung zur neutralen Lösung des Salzgemisches das aus dem Chlorid gebildete Chlorsilber bestimmt, alsdann zum Filtrat überschüssige schweflige Säure fügt und erwärmt, wobei das aus dem Chlorat entstandene Chlorid mit dem überschüssigen Silbernitrat eine neue Fällung von Chlorsilber erzeugt, welche also dem Chloratgehalte entspricht. Befürchtet man eine Einwirkung der aus dem zersetzten Silbernitrat frei werdenden Salpetersäure auf das Chlorat, so kann man anstatt mit Silbernitrat mit Silbersulfat fällen. Die Schwerlöslichkeit dieses Salzes wird durch Zusatz von Schwefelsäure etwas vermindert.

Ist das an die Säuren gebundene Metall ein solches, welches ein unlösliches Carbonat bildet, z. B. Calcium, so kann man die wässerige Lösung mit frisch gefälltem, ausgewaschenem Silbercarbonat digeriren. Hierdurch setzt sich das Metallchlorid mit dem Silbercarbonat nach folgendem Schema um:

$$CaCl_2 + Ag_2CO_3 = 2\,AgCl + CaCO_3.$$

Der abfiltrirte und ausgewaschene Niederschlag, welcher ausser dem Chlorsilber das unlösliche Metallcarbonat nebst dem überschüssigen Silbercarbonat enthält, wird mit verdünnter Salpetersäure behandelt, wobei das Chlorsilber ungelöst zurückbleibt. Im Filtrate kann das Chlorat nach einer der angegebenen Methoden bestimmt werden.

Man kann auch in einer Probe der Lösung das Chlorid durch Silberlösung fällen und in einer anderen Probe entweder das Chlorat durch Titration bestimmen oder nach Reduction desselben das Gesammtchlorid durch Silberlösung fällen.

Bestimmung von Chlorid, Hypochlorit und Chlorat nebeneinander. Für Chlorkalk wurde S. 361 bereits eine specielle Methode beschrieben, um die zufällig vorhandenen geringen Chloratmengen zu bestimmen. Bei der Darstellung von Kaliumchlorat auf nicht elektrolytischem Wege wird durch Einleiten von Chlor in erwärmte Kalkmilch ein Gemisch erzeugt, in welchem das Calciumchlorat den wichtigsten Bestandtheil bildet. Da aber das vorhandene Hypochlorit beim späteren Eindampfen auf Zusatz von Chlorkalium in Chlorat und Chlorid zerfällt, so kommt es bei der Bestimmung des Chlorats in der Lösung auf die ganze Menge desselben an, welche nach Zersetzung des Hypochlorits durch die Wärme vorhanden ist. Hierauf beruhen die Bestimmungsmethoden.

Nach M. Rosenbaum [1]) kocht man ein bestimmtes Volumen der

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 80.

Lösung, um das freie Chlor zu verjagen und die vorhin erwähnte Zersetzung des Hypochlorits in Chlorat und Chlorid zu bewirken:

$$3\,Ca(ClO)_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2\,CaCl_2,$$

wonach die Lösung nur noch Chlorat und Chlorid enthält.

Die erkaltete Lösung wird mit Ferrosalz und Chamäleon auf Chloratgehalt untersucht. Rosenbaum benutzt hierzu eine Lösung von Ferroammoniumsulfat (1 : 10), von welcher er einen Ueberschuss hinzufügt, säuert stark mit Schwefelsäure an, kocht und titrirt den Ueberschuss an Eisensalz mit $\frac{n}{10}$-Chamäleon zurück. Die zur Berechnung dienenden Reactionsgleichungen sind:

$$12\,FeSO_4 + \underset{205,34}{Ca(ClO_3)_2} + 6\,H_2SO_4$$
$$= 6\,Fe_2(SO_4)_3 + CaCl_2 + 6\,H_2O \quad \ldots\ldots\ldots (1)$$
$$10\,FeSO_4 + \underset{2.156,98}{2\,KMnO_4} + 8\,H_2SO_4$$
$$= 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + MnSO_4 + 8\,H_2O \quad \ldots (2)$$

Aus (2) ergiebt sich:

$$2.156,98 \text{ oder } 313,96\,g\ KMnO_4,$$

entsprechend

$$10\,FeSO_4 \text{ oder } 10\,[FeSO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O],$$

oder

$$10.389,44\,g \text{ Doppelsalz};$$

$$1\,ccm\ \frac{n}{10}\text{-}KMnO_4 \text{ enthält } 0,0031396\,g\ KMnO_4,$$

somit entsprechen die beim Zurücktitriren verbrauchten a ccm $\frac{n}{10}$-$KMnO_4$

$$10.0,0038944.a\,g \text{ Doppelsalz}.$$

Waren p g Doppelsalz hinzugefügt worden, so sind also oxydirt worden

$$(p - 10.0,0038944\,a)\,g \text{ Doppelsalz},$$

welche nach (1) in $Ca(ClO_3)_2$ umzurechnen sind. Aus Gleichung (1) folgt:

$$12\,g\ FeSO_4 \text{ oder } 12.389,44\,g \text{ Doppelsalz}$$

entsprechen

$$205,34\,g\ Ca(ClO_3)_2;$$

man hat also die Proportion:

$$\underset{\text{Doppelsalz}}{12.389,44} : \underset{Ca(ClO_3)_2}{205,34} = (p - 10.0,0038944\,a) : x,$$

woraus

$$x = 0,04394\,(p - 0,038944\,a)\,g\ Ca(ClO_3).$$

Hatte man 1 ccm Chloratlösung zur Analyse genommen, so sind in 1 Liter der Lösung:

$$43,94\,(p - 0,038944\,a)\,g\ Ca(ClO_3).$$

Anstatt Eisendoppelsalz kann man auch eine titrirte Eisenvitriollösung benutzen und nach S. 368 verfahren.

Wie eingangs bemerkt, besteht die so gefundene Menge Calciumchlorat aus dem ursprünglich vorhandenen und dem beim Kochen der Lösung aus dem Hypochlorit entstandenen Chlorat und dient dazu, die zur Umsetzung in Kaliumchlorat erforderliche Menge Chlorkalium zu berechnen.

Zur **Bestimmung des Chlorcalciums** kocht man ein bestimmtes Volumen der Lösung wie vorhin und titrirt das Chlorid mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator (S. 349). Nach der Gleichung:

$$\underset{2.168,69}{2\,AgNO_3} + \underset{110,06}{CaCl_2} = 2\,AgCl + Ca(NO_3)_2$$

entspricht

$$1\text{ ccm } \frac{n}{10}\text{-}AgNO_3 \ (= 0,016869\text{ g } AgNO_3)$$

$$\frac{0,011006}{2} \text{ oder } 0,005503\text{ g } CaCl_2,$$

so dass, wenn 1 ccm Lösung zur Titration verwandt und a ccm $\frac{n}{10}$-$AgNO_3$ verbraucht wurden, 1 Liter Lösung 5,5 a g $CaCl_2$ enthält. Diese Menge besteht nach dem Voraufgehenden aus dem ursprünglich in der Lösung vorhandenen und dem durch Zersetzung des Hypochlorits gebildeten Chlorcalcium.

Die **Bestimmung des Hypochlorits** geschieht nach **Penot's** Methode (S. 357) in der ursprünglichen Lösung. Da man in diesem Falle nicht Procente Chlor, sondern das in 1 Liter Lösung enthaltene Calciumhypochlorit berechnen will, so ergiebt sich aus dem Schema:

$$\underset{141,82}{Ca(ClO)_2} + \underset{196,44}{As_2O_3} = As_2O_5 + CaCl_2,$$

und dem Gehalte der Arsenitlösung (1 ccm $= 0,004911$ g As_2O_3):

$$196,44 : 141,82 = \overset{1\text{ ccm}}{0,004911} : x, \text{ woraus } x = 0,003545,$$

d. h. 1 ccm Natriumarsenit entspricht 0,003545 g $Ca(ClO)_2$. Wurden also 10 ccm Lösung titrirt und a ccm Arsenit verbraucht, so enthält 1 Liter der untersuchten Lösung 0,3545 a g $Ca(ClO)_2$.

Dass hierbei die gewöhnlich geringe Menge von freiem Chlor mittitrirt wird, ist ohne Belang für den Zweck der Untersuchung.

Bestimmung von freiem Chlor, Chlorid, Hypochlorit und Chlorat neben einander. Wenn es sich nicht, wie bei den vorhergehenden Bestimmungen, um die technische Untersuchung, sondern um genaue Ermittelung der verschiedenen Chlorverbindungen handelt, so kann dies in folgender Weise geschehen. Man bestimmt das Hypo-

chlorit nach Penot (S. 357). In einer anderen Probe zerstört man das Hypochlorit durch Wasserstoffsuperoxyd (welches auf Chlorat nicht einwirkt) oder Ammoniak (S. 364) und bestimmt das Chlorat nach S. 373. In derselben Flüssigkeit fällt man das Gesammtchlor, welches dem Chlorid, Hypochlorit und Chlorat entspricht, durch Silbernitrat.

Indem man von der so erhaltenen Chlormenge diejenige abzieht, welche dem gefundenen Hypochlorit und Chlorat entspricht, erhält man das Chlor des Chlorids.

Eine Bestimmung des freien Chlors müsste aus den S. 363 angegebenen Gründen nach der dort beschriebenen Quecksilbermethode ausgeführt werden.

Ist freies Chlor zugegen, so ist zu berücksichtigen, dass dasselbe beim Titriren des Hypochlorits mitbestimmt wurde.

Freies Chlor zusammen mit dem wirksamen Chlor des Hypochlorits kann auch in der Weise bestimmt werden, dass man die Lösung in überschüssige Jodkaliumlösung einfliessen lässt und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titrirt.

Perchlorate.

Die Perchlorate unterscheiden sich von den Chloraten dadurch, dass sie von Salpetersäure und von Salzsäure auch beim Erwärmen nicht angegriffen werden, bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure kein explosives Gas (ClO_2) entwickeln und von Zinkstaub und von schwefliger Säure nicht reducirt werden (vergl. S. 366). Durch Kochen ihrer wässerigen Lösung mit dem Kupfer-Zinkelement (S. 366) tritt ebenfalls keine Reduction ein; auf diese Weise kann die Chlorsäure neben Ueberchlorsäure erkannt werden.

Von allen übrigen Sauerstoffverbindungen des Chlors unterscheidet sich die Ueberchlorsäure dadurch, dass ihre durch Indigo blau gefärbte, wässerige Lösung auf Zusatz von Salzsäure, Salpetersäure oder schwefliger Säure nicht entfärbt wird. Die Lösungen der Perchlorate verhalten sich ebenso. Ihre Zersetzung unter Entwicklung von Sauerstoff findet bei höherer Temperatur statt als die der Chlorate; die Alkaliperchlorate hinterlassen dabei Chlorid.

Sämmtliche Perchlorate sind in Wasser löslich. Kaliumperchlorat ist bei gewöhnlicher Temperatur in Wasser sehr schwer löslich, so dass aus der concentrirten Lösung eines Perchlorats durch Kaliumnitratlösung weisses, krystallinisches Kaliumperchlorat gefällt wird; 1 Thl. löst sich bei 0° in 142,9 Thln., bei 50° in 15,5 Thln. und bei 100° in 5,04 Thln. Wasser. In Alkohol ist dasselbe so gut wie unlöslich (vergl. Bd. I, S. 851).

Rubidiumperchlorat ist noch weniger löslich als das Kaliumsalz.

Silbernitrat erzeugt keinen Niederschlag (Unterschied von den Chloriden).

Quantitative Bestimmung der Ueberchlorsäure. Freie Ueberchlorsäure versetzt man mit einem geringen Ueberschuss von Kaliumcarbonat, säuert schwach mit Essigsäure an und verdampft das Ganze auf dem Wasserbade zur Trockne. Die Lösung der Perchlorate, ausser dem Kaliumsalz, dampft man auf directen Zusatz von überschüssigem Kaliumacetat zur Trockne. Den Rückstand wäscht man mit absolutem Alkohol aus, wodurch die meisten Acetate gelöst werden, trocknet das Kaliumperchlorat auf gewogenem Filter bei 100° und wägt. Aus Perchloraten, welche bei dieser Behandlung ein in Alkohol unlösliches Acetat bilden würden, muss das betreffende Metall vorher auf entsprechende Weise abgeschieden werden.

Alkaliperchlorate können in der Weise analysirt werden, dass man dieselben durch Glühen in Chlorid verwandelt und das Chlor auf gewichts- oder maassanalytischem Wege bestimmt. Andere Perchlorate verlieren beim Glühen nicht allein den Sauerstoff, sondern auch Chlor.

In einem Gemisch von Perchlorat und Chlorid bestimmt man in einer Portion das Chlor des Chlorids durch directe Fällung mit Silbernitrat. Eine zweite Portion reducirt man durch Glühen zu Chlorid, bestimmt das Gesammtchlor und berechnet das Chlorat aus der Differenz.

Die Bestimmung von Perchlorat neben Chlorat gründet sich auf das verschiedene Verhalten der beiden Säuren gegen Reductionsmittel. Man kocht die Lösung mit dem S. 366 beschriebenen Kupfer-Zinkelemente, filtrirt vom ausgeschiedenen Zinkhydroxyd ab und fällt in der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung das aus dem Chlorat stammende Chlor. In einer zweiten Probe bestimmt man nach dem Glühen das Gesammtchlor wie vorhin und berechnet das Perchlorat aus der Differenz.

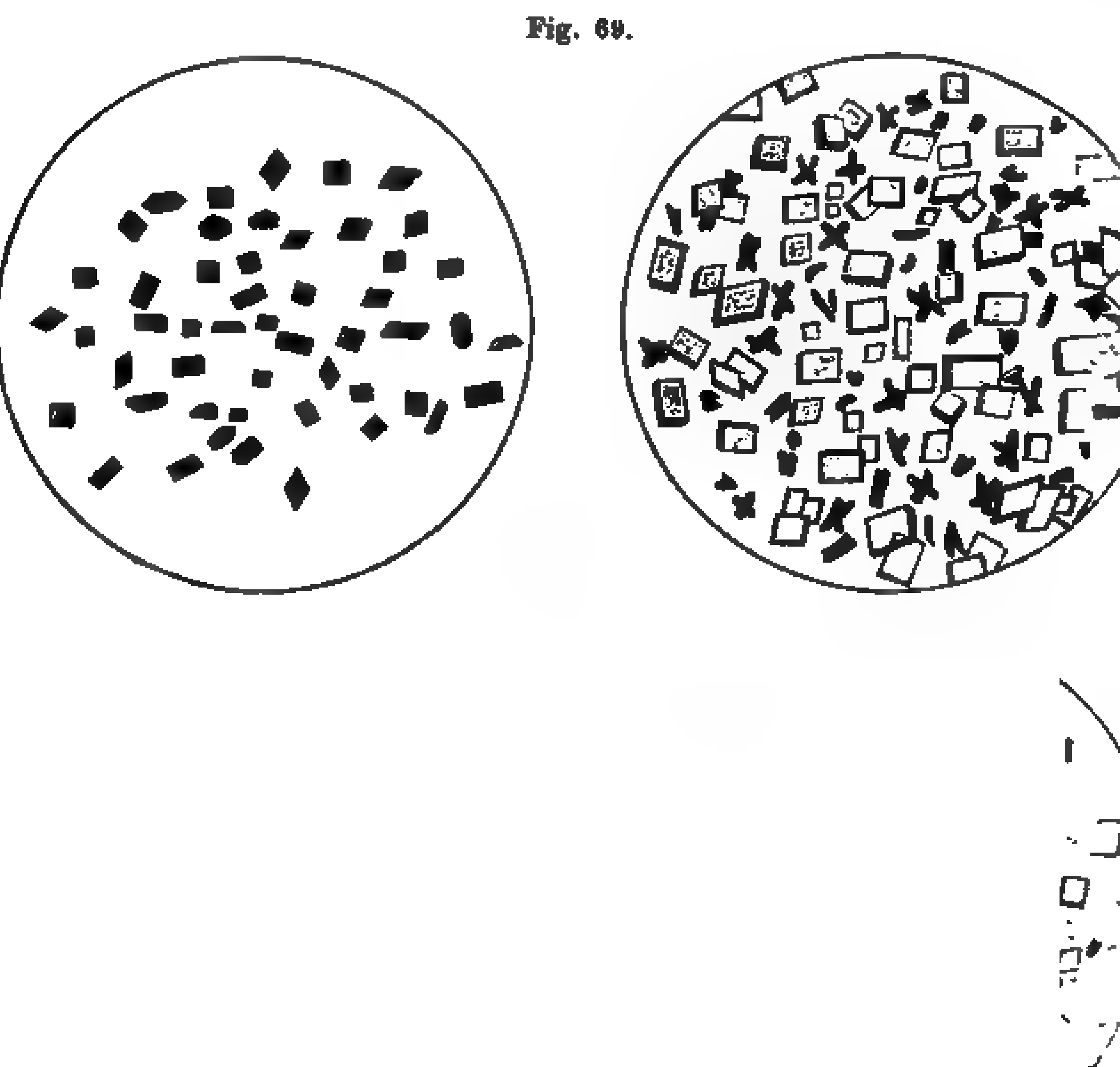
Specielle Methoden.

Perchlorat kommt im Chilisalpeter vor, welcher häufig auf diese Beimischung zu untersuchen ist, da der Anwesenheit des Perchlorats die beobachtete schädliche Wirkung des Salpeters auf die Vegetation zuzuschreiben ist. Für die Pulverfabrikation ist der Nachweis und die Bestimmung von Perchlorat im Kalisalpeter ebenfalls von Wichtigkeit. Ausserdem enthält der Chilisalpeter oft geringe Mengen von Chlorat. Nyssens[1]) gründet einen raschen Nachweis des Perchlorats auf die von ihm festgestellte Thatsache [welche Blattner und Brasseur bestätigen (S. 380)], dass dasselbe als Kaliumsalz im Chilisalpeter enthalten ist, und verfährt folgendermaassen:

[1]) Bull. de l'Assoc. Belge des chim. 1898, S. 1898.

Man stellt sich durch Schütteln von Wasser mit einem Uebe
schuss von gepulvertem Kaliumperchlorat eine bei gewöhnlicher Ten
peratur gesättigte Lösung dieses Salzes dar. In ein Reagensglas brin
man eine abgewogene Menge des Salpeters, fügt etwa 15 ccm der Pe
chloratlösung hinzu und schüttelt von Zeit zu Zeit um. Das Reagen
glas stellt man in ein Gefäss mit Wasser, welches die Temperatur d
Laboratoriums hat, um die durch den Lösungsprocess bedingte Ten
peraturerniedrigung zu vermeiden. Hierbei lösen sich alle Chlorat

Fig. 69.



Sulfate und andere Salze, welche gewöhnlich im Salpeter enthalten sind, mit Ausnahme des Kaliumperchlorats. Gleichzeitig bleiben andere unlösliche Stoffe (organische Substanzen) und Sand zurück, welcher zuweilen als Verfälschung zugesetzt wird, und von dessen Vorhandensein man sich durch Lösen einer anderen Probe des Salpeters in Wasser überzeugt hat.

Man filtrirt, wäscht den Rückstand auf dem Filter einmal mit gesättigter Perchloratlösung und darauf mit Alkohol von 85° aus.

Lassen sich in dem Rückstande Krystalle von Kaliumperchlorat nachweisen, so bestimmt man dieselben in bekannter Weise.

H. Fresenius und H. Bayerlein[1]) benutzen nach dem Vorgange von M. van Breukeleveen[2]) zur Untersuchung des Chilisalpeters die Eigenschaft des Perchlorats, auf Zusatz von Rubidiumchlorid mikroskopische Krystalle von Rubidiumperchlorat zu bilden, welche durch Kaliumpermanganat roth gefärbt werden.

Man löst 10 bis 20 g Salpeter in der gleichen Menge Wasser unter Erwärmen und filtrirt die noch heisse Lösung. Von dem Filtrate bringt man vier bis sechs Tropfen auf einen Objectträger, setzt ein paar Kryställchen von Rubidiumchlorid hinzu, welche sich sehr rasch lösen, und färbt die Flüssigkeit durch Zumischen von wenig Kaliumpermanganatlösung deutlich weinroth. Hierauf wird die Lösung über einer kleinen Flamme verdunstet, bis sich am Rande des Tropfens Krystallkrusten bilden und beim Abkühlen in dem noch flüssigen Theile des Präparates einzelne Kryställchen entstehen. Alsdann bringt man das Objectglas unter das Mikroskop und beobachtet das Fortschreiten der Krystallisation in der Mitte des Präparates. Bei Anwesenheit von Perchlorat finden sich neben den schön ausgebildeten, farblosen Salpeterkrystallen tief rothviolett gefärbte Krystalle von Rubidiumperchlorat, wie sie in der Fig. 69 abgebildet sind. Bei einem nur geringen Gehalt an Perchlorat erscheinen die Krystalle nicht sofort; man muss alsdann weiter verdunsten und wiederholt unter dem Mikroskop untersuchen. Die aus Spuren von Perchlorat entstehenden Krystalle zeigen sich erst, wenn alle Flüssigkeit verdunstet ist. Nach dieser Methode können noch 0,2 Proc. Perchlorat im Salpeter nachgewiesen werden.

Nach M. Maercker[3]) ergab die Untersuchung von 107 Salpeterproben im Maximum 5,64, im Minimum 0,27, im Mittel 0,94 Proc. Perchlorat.

Quantitative Bestimmung des Perchlorats im Chilisalpeter.

Von den zahlreichen hierzu vorgeschlagenen Methoden sollen nur die nachstehenden angegeben werden mit der Bemerkung, dass der Verband der landwirthschaftlichen Versuchsstationen eine einheitliche Methode noch nicht festgestellt hat.

Die früher meist angewandte Methode, durch längeres Erhitzen des Salpeters auf dunkle Rothgluth das Perchlorat zu Chlorid zu reduciren, den Gesammtchlorgehalt nach dem Glühen zu bestimmen und davon das in einer besonderen, nicht geglühten Probe bestimmte Chlor des natürlich vorkommenden Chlorids abzuziehen, hat viele Mängel. Erhitzt man zu stark, so können Chloralkalien verflüchtigt werden;

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 37, 501 (1898). — [2]) Rec. trav. chim. des Pays-Bas 17, 94 (1898). — [3]) Landwirthsch. Vers.-St. 51, 39 (1898).

war die Temperatur nicht hoch genug, so kann Perchlorat unzersetzt bleiben. O. Förster[1]) erreichte durch folgendes Verfahren eine schnelle und vollständige Reduction des Perchlorats (und des Chlorats). 10 g Salpeter werden mit 10 g chlorfreiem, entwässertem Natriumcarbonat gemischt oder, wenn der Salpeter aus der Lösung durch Abdampfen erhalten wurde, damit überschichtet und in bedeckter Platinschale oder in einem geräumigen Porcellantiegel über voller Flamme erhitzt, bis die Schmelze sich nicht mehr bläht, sondern dünnflüssig geworden ist und nur noch kleine Blasen wirft, was eine Zeit von höchstens 10 Minuten erfordert. Die Schmelze zieht sich hierbei nicht an den Wandungen der Gefässe empor und lässt sich nach dem Erkalten leicht ablösen. In der mit Salpetersäure angesäuerten Lösung der Schmelze kann das Gesammtchlor gewichtsanalytisch oder titrimetrisch bestimmt werden (S. 347, 349).

Das ursprünglich vorhandene Chlorid wird in einer besonderen Probe des Salpeters bestimmt und vom Gesammtchlor abgezogen. Soll der Chloratgehalt besonders bestimmt werden, so ist eine dritte Chlorbestimmung erforderlich. Man löst 5 g Salpeter in einer 1 procentigen Essigsäurelösung, giebt 10 g ausgewaschenen, chlorfreien Zinkstaub hinzu und erhält eine halbe Stunde lang in schwachem Sieden (vergl. S. 366). Hierdurch wird das Chlorat zu Chlorid reducirt, so dass man durch Titration des Chlors im Filtrate die Summe von Chlorid- und Chloratchlor bestimmt. Aus den drei Chlorbestimmungen lässt sich der Gehalt an Perchlorat, Chlorat und Chlorid leicht berechnen.

N. Blattner und J. Brasseur[2]) glühen den Salpeter auf Zusatz von Calciumhydroxyd, indem sie in folgender Weise verfahren.

Nachdem man den Wassergehalt des Salpeters durch Erhitzen von 5 g der fein gepulverten Substanz bei 150 bis 160° ermittelt hat, mischt man die Probe mit 7 bis 8 g reinem, chlorfreiem Calciumhydroxyd[3]) in einem Platin- oder Porcellantiegel von 25 bis 30 ccm Inhalt und erhitzt den bedeckten Tiegel während etwa 15 Minuten über dem Bunsenbrenner. Nach dem Erkalten bringt man die Masse mittelst Wasser in einen Messkolben von 125 ccm, lässt eine Stunde stehen, um die löslichen Salze in Lösung zu bringen, und füllt bis auf 125 + 3 ccm mit Wasser auf. Die 3 ccm entsprechen dem vom Kalk eingenommenen Volumen. Man mischt, filtrirt durch ein trockenes Filter und neutralisirt 100 ccm des Filtrats (= 4 g Substanz) auf Zusatz von zwei Tropfen Methylorange mit verdünnter Salpetersäure, worauf man das Gesammtchlor nach Mohr (S. 349) titrirt. Diese Methode eignet sich hier besser als die Volhard'sche (S. 352), weil das beim Erhitzen des Salpeters sich bildende Nitrit bei letzterer Me-

[1]) Chem.-Ztg. 22, 357 (1898). — [2]) Ibid. 22, 589 (1898); 25, 767, 793 (1900). — [3]) Das Calciumhydroxyd bereitet man aus reinem, gebranntem Kalk des Handels (welchen man vorher auf einen etwaigen Chlorgehalt untersucht hat), indem man 100 g Kalk mit etwa 50 ccm Wasser ablöscht.

thode störend wirkt, indem salpetrige Säure schon in der Kälte die Rhodanwasserstoffsäure bezw. das Ferrirhodanid zersetzt (vergl. Bd. I, S. 9). Das gefundene Chlor entspricht dem des Chlorids, Chlorats und Perchlorats.

Zur Bestimmung des Chlorats und Chlorids benutzen Blattner und Brasseur die Eigenschaft des Chlorats, durch schweflige Säure leicht zu Chlorid reducirt zu werden, während Perchlorat dabei nicht angegriffen wird. Man löst 20 oder 40 g Salpeter in Wasser und ergänzt in einem Messkolben auf 200 ccm; 50 ccm (= 5 oder 10 g Substanz) werden mit schwefliger Säure gesättigt oder mit 50 ccm einer gesättigten wässerigen Lösung von schwefliger Säure vermischt und zum schwachen Kochen erhitzt, um die überschüssige schweflige Säure zu verjagen. Zu der noch heissen Flüssigkeit setzt man reines, gefälltes Calciumcarbonat, um die freie Schwefelsäure zu sättigen, und titrirt in der erhaltenen Lösung das Chlorid- und Chloratchlor nach Mohr.

Das Chlorid wird in weiteren 50 ccm der Lösung auf gewöhnliche Weise bestimmt.

Blattner und Brasseur machen darauf aufmerksam, dass auch die Untersuchung des Kaliumnitrats auf Perchlorat in den Fällen von Wichtigkeit ist, wo dieses Salz zu analytischen Schmelzoperationen verwendet wird, bei welchen kein Chlor eingeführt werden darf. Das Kaliumnitrat kann sich bei der directen Prüfung auf Chlor als vollständig chloridfrei erweisen, während die Schmelze, infolge eines Perchloratgehaltes des Salpeters, Kaliumchlorid enthält.

Brom.

Qualitativer Nachweis.

Freies Brom giebt sich in gasförmigem Zustande oder in wässeriger Lösung durch seine, je nach der Concentration gelbe bis braune Farbe und seinen charakteristischen Geruch zu erkennen. Kaltes Wasser, mit Brom geschüttelt, nimmt 2 bis 3 Proc. davon auf; concentrirte Salzsäure, auf dieselbe Weise behandelt, löst etwa 13 Proc. Brom auf. Unter dem Einfluss des Lichtes zersetzt sich die wässerige Lösung allmählich, ähnlich wie das Chlorwasser, unter Bildung von Bromwasserstoff und Freiwerden von Sauerstoff.

Die Bromlösung ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Brom scheidet, wie Chlor, aus Jodkalium Jod aus, in Gegenwart von Stärkelösung wird die Flüssigkeit oder Jodkaliumpapier also blau. Indigolösung wird ebenfalls entfärbt.

Schüttelt man eine freies Brom enthaltende Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, so löst sich das Brom in diesen Substanzen unter Gelb- oder Braunfärbung auf, eine Reaction, welche häufig zum Nachweis des Broms benutzt wird.

Bromide werden aus ihren Lösungen durch Silbernitrat in Form eines gelblichweissen, am Licht grau werdenden Niederschlages gefällt. Derselbe hat die flockige Beschaffenheit wie der Chlorsilberniederschlag, löst sich aber schwieriger als dieser in wässerigem Ammoniak. Cyankalium löst Bromsilber ebenso leicht wie Chlorsilber.

Eine siedende Lösung von Ammoniumsesquicarbonat löst Chlorsilber auf, Bromsilber dagegen nicht. Man stellt das Reagens dar, indem man 1 Thl. durchscheinendes Ammoniumcarbonat des Handels in 9 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auflöst und auf je 10 ccm der Lösung fünf Tropfen Ammoniak (spec. Gew. 0,96) hinzufügt.

Bromsilber ist in verdünnter Salpetersäure unlöslich. Die übrigen Bromide werden von Salpetersäure unter Freiwerden von Brom zersetzt. Nur wenn die Lösungen sehr verdünnt sind, werden dieselben in der Kälte weder durch gewöhnliche, noch durch rothe rauchende Salpetersäure, noch auch durch salpetrige Säure (Kaliumnitrit und verdünnte Schwefelsäure) zersetzt (Unterschied von Jodiden).

Chlorgas oder Chlorwasser scheiden aus den gelösten Bromiden das Brom unter Gelb- bis Braunfärbung der Lösung aus. Hierbei ist ein Ueberschuss von Chlor zu vermeiden, weil sich sonst farbloses Chlorbrom bildet. Geringe Mengen von Brom erkennt man am besten auf die Weise, dass man zu der in einem Reagensrohre befindlichen Lösung einige Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform fügt, dann tropfenweise Chlorwasser hinzusetzt und nach jedem Zusatze stark umschüttelt. Das ausgeschiedene Brom löst sich in den genannten Flüssigkeiten mit gelber bis brauner Farbe auf. Bei Vermeidung von überschüssigem Chlor ist noch 1 Thl. Brom in 30000 Thln. Wasser an der blassgelben Färbung des Chloroforms zu erkennen. Benutzt man Schwefelkohlenstoff, so muss derselbe natürlich gänzlich farblos sein. Auch ist es rathsam, zu prüfen, ob das Chlorwasser allein das Chloroform oder den Schwefelkohlenstoff nicht färbt.

Beim Uebergiessen eines trockenen Bromids oder beim Vermischen einer concentrirten Lösung desselben mit concentrirter Schwefelsäure entwickelt sich Bromwasserstoff, welcher sich aber zum Theil sofort mit der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd und freiem Brom umsetzt:

$$2\,HBr + H_2SO_4 = SO_2 + Br_2 + 2\,H_2O.$$

Vermischt man Bromide mit Braunstein oder Bleisuperoxyd und erwärmt mit concentrirter oder verdünnter Schwefelsäure, so entwickeln sich nur braunrothe Dämpfe von Brom, aber kein Bromwasserstoff:

$$2\,KBr + MnO_2 + 2\,H_2SO_4 = K_2SO_4 + MnSO_4 + 2\,H_2O + Br_2.$$

Bei sehr geringen Mengen von Brom lässt sich die Farbe der Dämpfe besser erkennen, wenn man die Reaction in einem langen Reagensrohre anstellt und der Länge nach durch die Röhre sieht. Die Dämpfe färben feuchtes Jodkaliumstärkepapier blau. Da letztere Reaction indess auch von Chlor herrühren könnte, so erhitzt man eine neue Probe, nach G. Vortmann[1]) mit Bleisuperoxyd und 2- bis 3 procentiger Essigsäure, wodurch nur das Brom in Freiheit gesetzt wird.

Durch Erhitzen von festen oder gelösten Bromiden mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure wird das Brom ausgetrieben. Hierbei geht keine Chromverbindung, wie bei der gleichen Behandlung von Chloriden (S. 327), mit über. Uebersättigt man daher das braune, in Wasser aufgefangene Destillat mit Ammoniak oder Natronlauge, so wird die Flüssigkeit nicht gelb, wie beim Chlor, sondern farblos.

Spuren von Bromdampf lassen sich nach H. Baubigny[2]) leicht durch Fluoresceïnpapier entdecken, dessen gelbe Färbung durch Brom in die Rosafärbung des Eosins übergeht. Das Papier wird bereitet, indem man Fluoresceïn in 40- bis 50 procentiger Essigsäure löst und mit der filtrirten Lösung Papierstreifen tränkt, welche sich

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 172 (1886). — [2]) Compt. rend. 125, 654 (1897).

nach dem Trocknen beliebig lange aufbewahren lassen. Ob die Gelbfärbung des Papiers mehr oder weniger intensiv ist, ist für die Empfindlichkeit der Reaction ohne Bedeutung.

Da aber freies Chlor das Fluoresceïn in eine weisslich gefärbte Verbindung überführt, welche durch Brom nicht mehr rosa gefärbt wird, so ist die Reaction bei einem Gemisch von Brom mit viel freiem Chlor nicht anwendbar. Aus einem solchen Gasgemisch müssten die freien Elemente zunächst in Bromid und Chlorid übergeführt werden, wonach man das Salzgemisch, wie nachstehend angegeben, auf Brom prüfen kann.

Zum Nachweis von Spuren von Brom in einem Gemisch von löslichem Chlorid und Bromid muss das Brom durch ein Reagens in Freiheit gesetzt werden, welches das Chlorid nicht angreift. Baubigny benutzt hierzu ein Gemisch von Kupfervitriol und Kaliumpermanganat, dessen Wirkung darauf beruht, dass das gebildete Kupferbromid durch das Permanganat zersetzt wird, während das Kupferchlorid, wenigstens in der Kälte, nicht angegriffen wird (vergl. S. 407). Um nun Spuren von Brom z. B. in Chlornatrium zu erkennen, löst man 5 g Salz in 15 ccm einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Kupfervitriol, ohne zu erwärmen, auf, fügt etwa 0,6 g Kaliumpermanganat hinzu und leitet durch die in einem kleinen Ballon befindliche kalte Flüssigkeit einen Luftstrom, während man in das im Stopfen befindliche Austrittsrohr der Luft ein zusammengerolltes und angefeuchtetes Stückchen Fluoresceïnpapier einführt. Auf diese Weise lässt sich noch 0,001 g Bromkalium an den auf dem Papier sich bildenden rothen Streifen erkennen. Bei weniger feinen Versuchen operirt man einfach im offenen Reagenscylinder, in dessen Mündung man das Reagenspapier hält.

Enthält das zu untersuchende Salzgemisch auch Jodid, so verwandelt man dieses vorher durch Erhitzen der Lösung mit etwas Permanganat in Jodat.

Zum Nachweis von Bromid neben Chlorid dient die Reaction mit Chlorwasser und Chloroform (S. 383).

Zum Nachweis von Chlorid neben Bromid destillirt man das Gemisch mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure und erkennt die Gegenwart von Chlor an der Gegenwart von Chrom im Destillate (vergl. S. 327 und 383).

Gewichtsanalytische Bestimmung des Broms.

Die Fällung des Broms als Bromsilber aus einer Lösung von Bromid ist in allen Punkten der des Chlors analog (S. 347). Das hellgelbe Bromsilber wird nicht so leicht am Lichte dunkler wie das Chlorsilber. Ein rasches Dunklerwerden würde auf Anwesenheit von Spuren von Chlorsilber deuten. Hat man das Bromsilber auf einem Papier-

filter abfiltrirt, so muss die Asche des letzteren, nach dem Erwärmen mit etwas Salpetersäure, mit einem Tropfen Bromwasser digerirt werden. Zweckmässig filtrirt man im Goochtiegel oder im Asbeströhrchen.

Hat man freies Brom in Lösung zu bestimmen, so lässt sich dasselbe immer durch Eintragen in eine Mischung von Wasserstoffsuperoxyd und reiner Natronlauge zunächst in Bromid umwandeln, wonach man schwach mit Salpetersäure ansäuert und mit Silbernitrat fällt.

Die maassanalytische Bestimmung der Bromide kann genau wie die der Chloride nach Mohr (S. 349) oder Volhard (S. 352) ausgeführt werden.

Die Bestimmung von Brom neben Chlor und umgekehrt siehe S. 402 ff.

Bromate.

Durch die Arbeiten von W. Feit und K. Kubierschky[1]) und von A. Schwicker[2]) ist die Aufmerksamkeit auf die stark oxydirenden Eigenschaften der Bromsäure und die darauf gegründete Verwendung der Bromate in der Maassanalyse gelenkt worden.

Die Lösungen der Bromate werden durch Silbernitrat gefällt. Das weisse Silberbromat ist fast unlöslich in Wasser und in verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak. Man kann also nicht ohne weiteres Bromid neben Bromat durch Silberlösung nachweisen, da beide gefällt werden.

Salzsäure verwandelt das Silberbromat in Chlorid, während gleichzeitig Brom frei wird:

$$AgBrO_3 + 6\,HCl = AgCl + 5\,Cl + Br + 3\,H_2O.$$

Schwefelwasserstoff in Gegenwart einer starken Säure reducirt die Bromate zu Bromiden unter Bildung von Schwefelsäure und Abscheidung von Schwefel:

$$HBrO_3 + 3\,H_2S = HBr + 3\,H_2O + 3\,S.$$

Letzterer wird durch überschüssiges Bromat vollständig zu Schwefelsäure oxydirt, wobei Brom frei wird:

$$8\,HBrO_3 + 5\,H_2S + 5\,H_2O = 5\,H_2SO_4 + 8\,Br + 9\,H_2O.$$

Setzt man zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung von Kaliumbromat eine verdünnte Lösung von Alkalipolysulfid, so entsteht zunächst eine milchige Trübung von Schwefel; dieser wird aber in wenigen Secunden auch ohne Erwärmen zu Schwefelsäure oxydirt. Ebenso werden Sulfit und Thiosulfat zu Sulfat, Nitrit zu Nitrat oxydirt. Auf diese oxydirende Wirkung der Bromsäure gründen die eingangs genannten Autoren die Anwendung der Bromsäure in der Maassanalyse.

---

[1]) Chem.-Ztg. 15, 351 (1891). — [2]) Ibid. 15, 845 (1891).

Zinkstaub reducirt die Bromate beim Kochen unter Abscheidung von Zinkhydroxyd:

$$KBrO_3 + 3\,Zn + 3\,H_2O = KBr + 3\,Zn(OH)_2.$$

Beim Glühen werden die Bromate unter Abgabe von Sauerstoff zu Bromiden reducirt.

Quantitative Bestimmung der Bromate.

Die gewichtsanalytische Bestimmung geschieht immer durch Reduction des Bromats zu Bromid, am besten auf nassem Wege, da beim Glühen leicht Alkalibromid verflüchtigt werden kann (vergl. S. 379). Die Reduction mit Zinkpulver wird wie diejenige des Chlorats (S. 368) bewirkt. Die Bestimmung des Bromids siehe S. 384.

Die maassanalytische Bestimmung der Bromate lässt sich am einfachsten auf jodometrischem Wege ausführen. Man versetzt die Lösung des Bromats mit überschüssigem Jodkalium, fügt Salzsäure hinzu und lässt einige Zeit in verschlossener Flasche stehen, wonach das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat gemessen wird.

Nach dem Schema:

$$KBrO_3 + 6\,HCl = KCl + Br + 5\,Cl + 3\,H_2O$$
$$6\,KJ + Br + 5\,Cl = 5\,KCl + KBr + 6\,J$$

entsprechen 6 Atome Jod 1 Mol. Bromsäure.

Die Analyse eines Gemenges von Bromat und Bromid kann in der Weise ausgeführt werden, dass man in einer Portion das Bromat, wie vorhin, auf jodometrischem Wege ermittelt und in einer anderen Probe, nach der Reduction mit Zinkpulver, das Gesammtbrom bestimmt. Der Bromidgehalt berechnet sich alsdann aus der Differenz.

Feit und Kubierschky fanden, dass Kaliumbromat, obgleich es im Verhältniss zum Bromkalium schwer löslich ist, sich auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren und Waschen nur schwer von Bromid befreien lässt, von welchem einige Zehntelprocent immer zurückbleiben.

Dieselben bereiten eine zu maassanalytischen Zwecken dienende saure Bromkaliumlösung, welche frei von Bromid ist, in der Weise, dass sie 30 g Kaliumbromat in etwa 300 ccm heissem Wasser lösen, alsdann etwas mehr verdünnte Schwefelsäure zusetzen, als dem Bromidgehalt entspricht, und kochen. Hierdurch findet durch Einwirkung des Bromids auf das Bromat folgende Zersetzung statt:

$$5\,KBr + KBrO_3 + 3\,H_2SO_4 = 3\,K_2SO_4 + 3\,H_2O + 3\,Br_2.$$

Nachdem das frei gewordene Brom weggekocht ist, fügt man von neuem einige Cubikcentimeter Schwefelsäure hinzu. Wenn die Lösung sich dann wieder gelb färbt, so genügte der erste Schwefelsäurezusatz nicht; man kocht zur Entfernung des Broms und wiederholt die Operation, bis sich die Flüssigkeit auf erneuten Zusatz von Schwefelsäure

nicht mehr gelb färbt. Alsdann ist alles Bromid zerstört. Das Verfahren beruht auf der Thatsache, dass Bromsäure beim Kochen erst zersetzt wird, wenn die Lösung 4,3 Proc. Bromsäure ($HBrO_3$) enthält. Da aber bei dem vorsichtigen Ansäuern nur ein geringer Ueberschuss von Schwefelsäure in der Flüssigkeit vorhanden ist, so ist also eine Zersetzung der durch die Schwefelsäure frei gemachten Bromsäure nicht zu befürchten.

Hypobromite.

Die Hypobromite haben wenig Interesse und werden hier nur erwähnt wegen ihrer Anwendung bei der gasvolumetrischen Stickstoffbestimmung im Azotometer (s. diese). Sie entstehen, wie die analogen Hypochlorite, neben Bromiden, wenn man Brom in verdünnte kalte Lösungen von überschüssigem Alkali- oder Erdalkalihydroxyd einträgt. Bringt man eine solche Lösung mit einem Ammoniumsalz zusammen, so zersetzt sich letzteres unter Abgabe seines Stickstoffs nach dem Schema:

$$2\,NH_4Cl + 2\,NaOH + 3\,NaOBr$$
$$= 2\,NaCl + 3\,NaBr + 5\,H_2O + 2\,N.$$

Die Bestimmung der Hypobromite kann nach denselben Methoden wie die der Hypochlorite geschehen.

J o d.

Qualitativer Nachweis.

Reines Wasser löst etwa 0,18 g Jod pro Liter bei 10 bis 12°; die Lösung ist hellbraun. Zum Nachweis von Jodspuren, welche durch die Färbung des Wassers nicht mehr zu erkennen sind, schüttelt man das Wasser mit einigen Tropfen Schwefelkohlenstoff oder Chloroform, welche dadurch violett, oder bei sehr geringen Mengen von Jod röthlich gefärbt werden. Die Lösungen in Jodkalium, Jodwasserstoffsäure, Alkohol und Aether, welche grössere Mengen Jod enthalten, sind braun gefärbt. Joddämpfe färben feuchtes rothes Lackmuspapier lavendelblau, eine Färbung, die durch Säuren nicht verschwindet. Aus den in Lösung befindlichen Jodiden fällt Silbernitrat flockiges, hellgelbes, in verdünnten Säuren unlösliches Silberjodid. Verdünntes Ammoniak, sowie Ammoniumsesquicarbonat lösen das Jodsilber nicht (vergl. S. 382), in Cyankalium und Natriumthiosulfat ist dasselbe leicht löslich.

Palladochlorid sowie Palladonitrat fällen auch aus sehr verdünnten Jodidlösungen braunschwarzes Palladiumjodür, unlöslich in Wasser, in verdünnter Salpetersäure und Salzsäure, löslich in Ammoniak. Diese Reaction ist zur quantitativen Trennung des Jods von Brom und Chlor wichtig.

Versetzt man eine neutrale Jodidlösung mit einer Lösung von Kupfersulfat und überschüssiger Ferrosulfatlösung, so fällt Kupferjodür in Form eines grauweissen Niederschlages aus:

$$2\,NaJ + 2\,CuSO_4 + 2\,FeSO_4 = Na_2SO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + Cu_2J_2.$$

Anstatt der Fällungen benutzt man zum Nachweis des Jods meist die Farbreactionen, welche dasselbe mit Stärke oder Schwefelkohlenstoff (Chloroform) giebt. Versetzt man die Lösung eines Jodids mit etwas dünnem Stärkekleister und dann mit Chlorwasser oder einem anderen der weiter unten genannten Reagentien, welche Jod in Freiheit setzen, so färbt sich die Flüssigkeit blau, infolge Bildung von Jodstärke. Bei dieser Reaction muss die Flüssigkeit kalt sein, weil die Farbe der Jodstärke beim Erhitzen verschwindet. So leicht diese Reaction im allgemeinen anzustellen ist, so erheischt dieselbe doch, um den höchsten Grad von Empfindlichkeit zu erreichen, einige Vorsicht. Was zunächst das Reagens anlangt, mittelst dessen das Jod in Freiheit

gesetzt wird, so ist zu beachten, dass beim Zufügen eines Ueberschusses von Chlorwasser das Jod sich mit diesem Haloid zu Chlorjod verbindet oder durch dasselbe zu Jodsäure oxydirt wird, Verbindungen, welche keine Jodstärke bilden. Zur Auffindung von sehr geringen Mengen von Jod ist daher das Chlor nicht geeignet. In diesem Falle ist die salpetrige Säure zur Abscheidung des Jods vorzuziehen, welche man am einfachsten in der Lösung selbst erzeugt, indem man die Jodidlösung mit verdünnter Schwefelsäure ansäuert und einen Tropfen einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit hinzufügt. Ein Ueberschuss von salpetriger Säure beeinträchtigt die Jodstärkereaction nicht. Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf das Jodid bezw. auf Jodwasserstoff erfolgt nach dem Schema:

$$HNO_2 + HJ = H_2O + NO + J.$$

Hat man die S. 398 beschriebene Lösung von salpetriger Säure in concentrirter Schwefelsäure zur Hand, so bedient man sich derselben zur Austreibung des Jods; eine am Glasstab haftende Spur dieses Reagens genügt zur Erzeugung der Jodreaction.

Da Stickstoffperoxyd (NO_2) sich in derselben Weise gegen Jodwasserstoff verhält wie die salpetrige Säure, so kann man in den meisten Fällen auch rothe rauchende Salpetersäure benutzen. Zum Nachweis von Jodspuren ist dieselbe indess nicht so gut wie die salpetrige Säure. Dass die Jodstärkereaction nur in kalter Lösung angestellt werden darf, wurde schon erwähnt; man thut sogar gut, die Flüssigkeit in Eis abzukühlen, wenn es sich um Nachweis sehr geringer Spuren von Jod handelt. Die Empfindlichkeit der Reaction hängt in zweiter Linie von der Stärkelösung ab. Als solche kann man jede beliebige Stärkelösung gebrauchen, die nicht trübe erscheint, d. h. die keine festen Stärketheilchen suspendirt enthält, und die mit freiem Jod eine ausgesprochen blaue Farbe giebt. Sehr bequem zur Herstellung der Lösung ist die von Dr. Schuchardt in Görlitz verkaufte lösliche Stärke nach Zulkowski.

Von dem unter Alkohol aufbewahrten Präparate löst man eine kleine Menge unter Erwärmen in Wasser, so dass eine etwa 2procentige Lösung entsteht. Eine solche Lösung empfiehlt sich, wenn man täglich Proben zu machen hat. Ist dies nicht der Fall, so bereitet man sich die Stärkelösung jedesmal frisch, am einfachsten nach folgender Vorschrift. Man bringt eine Messerspitze voll Stärke in einen nicht zu engen Reagircylinder und schüttelt dieselbe stark auf Zusatz einiger Cubikcentimeter Wasser. Darauf setzt man etwas mehr Wasser hinzu, schüttelt von neuem und so fort, bis das Reagenzglas etwa zu drei Vierteln voll und die Stärke gleichmässig im Wasser vertheilt ist. Nun erhitzt man, indem man das Glas durch die Flamme beständig hin und her zieht, bis die Flüssigkeit ins Kochen geräth. Auf diese Weise erhält man eine opalisirende Flüssigkeit, welche einen

ganz dünnen Stärkekleister bildet und von der man nach dem Abkühlen einige Cubikcentimeter zu der zu prüfenden Flüssigkeit fügt. Durch längeres Stehen an der Luft verdirbt dieses Reagens, indem sich ein Bodensatz bildet, wonach die überstehende Lösung von Jod nicht mehr rein blau, sondern röthlich gefärbt wird; alsdann ist das Reagens zu verwerfen.

Zu quantitativen Zwecken bei den jodometrischen Methoden werden der Stärkelösung häufig Substanzen zugesetzt, um das Reagens haltbar zu machen, u. a. auch Jodzink oder Quecksilberjodid. Bei den jodometrischen Methoden handelt es sich darum, das in einer Jodkaliumlösung aufgelöste freie Jod mittelst Natriumthiosulfat zu messen, und dieses kann auf zweierlei Art geschehen, erstens indem man die titrirte Natriumthiosulfatlösung zusetzt, bis alles freie Jod umgewandelt ist; hierbei setzt man die Stärkelösung erst hinzu, wenn die braune Farbe der Lösung fast verschwunden ist, und titrirt dann bis zum Verschwinden der blauen Farbe weiter; oder zweitens, man fügt von vornherein einen Ueberschuss von Thiosulfatlösung hinzu, wodurch also die Flüssigkeit farblos wird, versetzt dann mit Stärkelösung und titrirt den Ueberschuss von Thiosulfat mit einer titrirten Jodlösung bis zur eintretenden Blaufärbung. In beiden Fällen würde also der Gehalt der Stärkelösung an einem Jodmetall ebenso wenig schaden wie der Jodkaliumgehalt der Lösung, da kein jodausscheidender Körper zugegen ist. Ganz anders liegt der Fall bei dem qualitativen Nachweis des Jods, wo in der Regel ein das Jod ausscheidendes Reagens zugegen ist. In diesem Falle dürfte selbstredend die jodidhaltige Stärkelösung nicht benutzt werden.

Wer sich für die Conservirung der Stärkelösung, sowie für die Genauigkeit der Reaction zwischen Jod und Stärkelösung, sowie für die Zusammensetzung der blauen Jodstärke interessirt, findet Ausführliches in den unten angegebenen Quellen [1]).

Anstatt das bei den vorhergehenden Versuchen ausgeschiedene Jod durch die Stärkereaction nachzuweisen, kann man dasselbe auch durch

---

[1]) Mohr-Classen, Lehrb. d. Tritrirmeth., 7. Aufl., S. 303 (1896); C. Meineke, Studien über die Jodstärke-Reaction, Chem.-Ztg. **18**, 157 (1892); F. Mylius, Ueber die blaue Jodstärke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 688 (1887); C. Lonnes, Jodometrische Versuche und Beitrag zur Kenntniss der Jodstärke, Zeitschr. f. anal. Chem. **33**, 409 (1894); Ch. F. Roberts, Ueber die blaue Jodstärke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, IV, 602 (1894); F. W. Küster, Ueber die blaue Jodstärke und die moleculare Structur der gelösten Stärke, Ann. d. Chem. **283**, 360 (1894); C. J. Lintner, Bereitung von löslicher Stärke, Journ. f. prakt. Chem. [2] **34**, 381 (1886); A. Wroblewski, Eigenschaften und Darstellung der löslichen Stärke, Chem.-Ztg. **22**, 375 (1898) und Zeitschr. f. anal. Chem. **40**, 607 (1901); A. Seyda, Herstellung von Zinkjodidstärke, Chem.-Ztg. **22**, 1086 (1898); Lösliche Ozonstärke, Zeitschr. f. anal. Chem. **38**, 464 (1899); **39**, 104 (1900); Jul. Wagner, Maassanal. Studien, bei O. Leiner, Leipzig, 1898; F. P. Treadwell, Kurzes Lehrb. d. anal. Chem. **2**, 432 (1902).

Ausschütteln der Lösung mit etwas Schwefelkohlenstoff oder Chloroform in diese Flüssigkeiten überführen und an der Färbung derselben erkennen.

Andere Reactionen, welche auf der Ausscheidung des Jods als solches beruhen, sind noch folgende. Erhitzt man Jodide oder eine concentrirte Lösung derselben mit concentrirter Schwefelsäure, so wird sofort Jod ausgeschieden, indem der durch die Schwefelsäure frei gemachte Jodwasserstoff auf die Schwefelsäure unter Freiwerden von Jod und von Schwefeldioxyd einwirkt:

$$2\,NaJ + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HJ$$
$$2\,HJ + H_2SO_4 = J_2 + SO_2 + 2\,H_2O.$$

Das Jod entweicht in Gestalt violetter Dämpfe.

Hat man eine verdünnte Jodidlösung, so schichtet man dieselbe vorsichtig über einige im Reagircylinder befindliche Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure, wobei das Jod in Form einer rothbraunen Zone an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten erscheint.

Superoxyde, wie Mangan- oder Bleisuperoxyd, entwickeln auch beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure Jod aus Jodiden, z. B.:

$$2\,KJ + MnO_2 + 3\,H_2SO_4 = MnSO_4 + 2\,KHSO_4 + 2\,H_2O + J_2.$$

An stelle von Superoxyden kann auch Kaliumdichromat benutzt werden:

$$6\,KJ + K_2Cr_2O_7 + 7\,H_2SO_4 = 4\,K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7\,H_2O + 6\,J.$$

Führt man letztere Reaction in der Retorte aus und leitet die Joddämpfe in Natronlauge, so bildet sich farbloses Kaliumjodat und -jodid:

$$6\,KOH + 6\,J = KJO_3 + 3\,KJ.$$

(Vergl. Nachweis von Chlor neben Jod, S. 392.)

Zur quantitativen Trennung des Jods von Brom und Chlor wird ferner die Abscheidung des Jods durch salpetrige Säure (S. 389), sowie durch Eisenoxydsalze benutzt:

$$2\,KJ + Fe_2(SO_4)_3 = 2\,FeSO_4 + K_2SO_4 + J_2.$$

Bei den vorstehend angeführten Reactionen wird die Jodausscheidung aus den Jodiden durch Oxydationsmittel bewirkt; Jodcyan ist das einzige Jodid, welches durch Oxydationsmittel nicht, dagegen durch Reductionsmittel, wie Jodwasserstoff, Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Zinnchlorür, Zink und Schwefelsäure, unter Jodabscheidung zerlegt wird [1]).

Im Jodsilber lässt sich das Jod direct dadurch nachweisen, dass man das Jodid in einem Röhrchen mit einem Gemisch von wasserfreiem

[1]) E. v. Meyer, Zeitschr. f. anal. Chem. 27, 227 (1888).

Alaun und Kochsalz erhitzt; dieses Salzgemisch entwickelt in höherer Temperatur Chlor, welches das Jod austreibt [1]).

Qualitativer Nachweis von Chlor neben Jod. Man destillirt das Gemenge der Haloidsalze mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure, siehe S. 391 und 327.

Qualitativer Nachweis von Jod neben Chlor. Man versetzt die Lösung mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure und schüttelt auf Zusatz von Chloroform oder Schwefelkohlenstoff.

Qualitativer Nachweis von Brom neben Jod. Die verdünnte Lösung wird mit Salzsäure schwach angesäuert und zunächst mit so viel Chlorwasser versetzt, bis hinzugefügtes Chloroform beim Schütteln violett gefärbt wird; darauf fügt man allmählich mehr Chlorwasser hinzu und schüttelt, bis das Jod in Jodsäure übergeführt ist. Auf weiteren Zusatz von Chlorwasser und Schütteln tritt alsdann die gelbe bis orangerothe Färbung des Broms im Chloroform auf.

Dieses Verfahren giebt unzweideutige Resultate nur in den Fällen, wo die Menge des Broms relativ gross ist im Vergleich zum Jod.

Wenn kein Brom zugegen ist, so sieht man die violette Färbung des Schwefelkohlenstoffs bei successivem Zusatz von Chlorwasser an Intensität zunehmen, bis alles Jod ausgeschieden und aufgelöst ist. Danach nimmt die rein violette Färbung bei weiterem Zusatz von Chlor ab, bis schliesslich vollständige Farblosigkeit eintritt. Bei Gegenwart von Brom verläuft der erste Theil der Reaction wie vorhin, dagegen scheidet sich beim zweiten Theil der Operation schon Brom aus, während noch unzersetztes Jodid vorhanden ist; dieses Brom bildet mit dem Jod ein ziemlich beständiges braunes Bromjod, so dass die abnehmende Jodfärbung nicht durch ein reines Violett hindurchgeht, um alsdann der braunen Bromfärbung Platz zu machen, sondern die Färbung geht durch Violettbraun in Braun über. Ist nun verhältnissmässig viel Brom vorhanden, so wird seine Anwesenheit deutlich gekennzeichnet.

Anders verhält es sich dagegen, wenn nur geringe Mengen Brom zugegen sind. Schwefelkohlenstoff wird durch 0,001 g Brom in Abwesenheit von Jod nur gelb gefärbt. In Gegenwart grösserer Mengen von Jod wird diese Reaction aus dem oben angeführten Grunde ganz undeutlich; deshalb empfehlen A. Villiers und M. Fayolle [2]), das Jod vorher zu entfernen, und wenden zu diesem Zwecke das Eisenchlorid an. Damit hierdurch kein Brom ausgeschieden wird, muss das Eisenchlorid frei sein von Chlor, was man einfach daran erkennt, dass Schwefelkohlenstoff, mit Bromkaliumlösung und der Eisenchloridlösung geschüttelt, nicht gefärbt wird.

Die anzuwendende Menge Eisenchlorid richtet sich nach der auszutreibenden Jodmenge; für 0,1 g Jod genügen 5 ccm einer halbnormalen

---

[1]) H. Schulze, Chem.-Ztg. 16, 1953 (1892). — [2]) Compt. rend. 118, 1265 (1894).

Eisenchloridlösung (80,57 g Fe_2Cl_6 im Liter). Beim Erhitzen der zu untersuchenden Lösung mit dem Eisenchlorid scheidet sich das Jod, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, krystallinisch ab. Man verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne und erhitzt noch eine bis zwei Stunden, wonach alles Jod verflüchtigt ist, während das Bromid nicht angegriffen wird. Den Rückstand löst man in einigen Tropfen Wasser, fällt das Eisen durch Natronlauge aus, filtrirt und prüft das schwach angesäuerte Filtrat mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff im Reagircylinder.

Da die Bromreaction auf diese Weise mit aller Schärfe auftritt, so empfiehlt sich das Verfahren überhaupt für den Bromnachweis, selbst wenn es sich um Erkennung von grösseren Mengen von Brom neben Jod handelt.

Es ist nicht rathsam, bei dieser qualitativen Probe das Eisensalz durch salpetrige Säure, welche im übrigen sich ebenso verhält, zu ersetzen, weil dabei nitrose Producte gebildet werden, welche ihrerseits den Schwefelkohlenstoff gelb färben.

Qualitativer Nachweis von Jod neben Brom. Hat man beim vorhergehenden Versuch die violette Farbe des Jods wahrgenommen, so genügt der Nachweis mittelst Chlorwasser; da aber ein nur geringer Jodgehalt bei unvorsichtigem Zusatz des Chlorwassers leicht übersehen werden kann, so stellt man die Reaction besser mit Hülfe von Nitrit und Schwefelsäure bezw. von rother rauchender Salpetersäure an (S. 389).

Man kann auch das Jod mit Bromwasser in Freiheit setzen. P. Lebeau[1]) hat eine quantitative Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor auf die Anwendung von titrirtem Bromwasser gegründet. Um genau den Punkt zu erkennen, wo alles Jod ausgeschieden und in den Schwefelkohlenstoff übergegangen ist, färbt er die Salzlösung mit etwas Indigcarmin und titrirt, bis sich die über der violetten Schwefelkohlenstoffschicht stehende blaue Lösung entfärbt.

Zum schnellen Nachweis von Jod, Brom und Chlor in Gemengen verfahren F. A. Gooch und F. T. Brooks[2]) in folgender Weise. Die Lösung wird in einem Probirrohr von etwa 15 cm Länge und 2 cm Weite mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einem oder zwei Tropfen chlorfreier[3]) Kaliumnitritlösung versetzt. Ist viel Jod vorhanden, so erkennt man dasselbe sofort an der Farbe der Lösung oder an den entweichenden Dämpfen. Geringe Mengen zeigen sich beim Schütteln mit Schwefelkohlenstoff. Muss man die folgenden Proben aus Mangel an Material in derselben Substanzmenge

---

[1]) Compt. rend. 110, 520 (1890). — [2]) Americ. Journ. of Science [3] 40, 283 (1890). — [3]) Um Kaliumnitrit frei von Chlor zu erhalten, fügt man zur Lösung des Salzes ein wenig Silbernitrat, säuert schwach mit Salpetersäure an und filtrirt den aus Chlorsilber und etwas Silbernitrit bestehenden Niederschlag ab.

vornehmen, so fügt man, um geringe Mengen Jod nachzuweisen, keinen Schwefelkohlenstoff hinzu, sondern erhitzt die Lösung gelinde und erkennt das Jod an der Einwirkung seiner Dämpfe auf rothes Lackmuspapier (S. 388).

Vor der weiteren Prüfung muss das Jod entfernt werden. Man versetzt also eine neue Menge der Lösung mit einigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure und der gleichen Menge Kaliumnitrit und kocht die Lösung im Reagenzglase. (War kein Schwefelkohlenstoff zugefügt worden, so kocht man gleich die Lösung, in welcher vorhin das Jod nachgewiesen wurde.) Zeigen Lösung und Dämpfe nicht mehr die Farbe des Jods, so fügt man aufs neue etwas Säure und Nitrit hinzu und kocht, bis die Dämpfe nicht mehr auf rothes Lackmuspapier reagiren. Alsdann theilt man die Lösung in zwei Hälften, fügt zu der einen vorsichtig eine verdünnte Lösung von Natriumhypochlorit und schüttelt mit Schwefelkohlenstoff zur Erkennung des Broms.

Die untere Hälfte der jodfreien Lösung wird auf Chlor untersucht. Nachdem man dieselbe mit chlorfreiem Natriumcarbonat oder -hydroxyd neutralisirt hat, verdampft man im Rohr bis zur Trockne und entfernt durch Erwärmen alle Feuchtigkeit von den Glaswänden. Alsdann fügt man etwas gepulvertes Kaliumdichromat hinzu, am besten durch einen Trichter, damit keine Substanz an den Wänden haften bleibt, und übergiesst mit 2 bis 3 ccm concentrirter Schwefelsäure. Um nun das beim Erwärmen sich entwickelnde Chromoxychlorid in einfacher Weise aufzufangen, hängt man das S. 408 beschriebene Zweikugelrohr (Fig. 71), nachdem man das Innere der Kugeln (nicht des geraden Rohrtheiles) mit Wasser angefeuchtet hat, in die Oeffnung des Reagircylinders ein. Die Chromverbindung wird durch die Feuchtigkeit zersetzt, und die sich abscheidende Chromsäure erscheint mit ihrer gelben Farbe auf den Wandungen der Kugeln. Diese Reaction ist aber nur entscheidend für die Anwesenheit von Chromsäure im Destillat, wenn kein Brom vorhanden war, da letzteres ebenfalls ein gelbes Destillat bildet. Auf alle Fälle ist es daher sicherer, das Kugelrohr mit etwa 5 ccm Wasser auszuspülen, das Wasser schwach ammoniakalisch zu machen und dann zu erwärmen, um freies Brom zu entfernen, darauf mit Essigsäure schwach anzusäuern und einige Tropfen Bleiacetat hinzuzufügen. Hierbei giebt sich die Anwesenheit des Chroms durch die Bildung von gelbem Bleichromat zu erkennen, aus welchem also auf die Anwesenheit von Chlor zurückgeschlossen wird.

Es kann vorkommen, dass anstatt eines gelben Niederschlages sich ein weisser von Bleisulfat bildet, wenn nämlich infolge zu starken Erhitzens sich etwas Schwefelsäure verflüchtigt und im Kugelrohr condensirt hatte. In diesem Falle fügt man ein paar Tropfen einer concentrirten Lösung von Ammoniumacetat hinzu und erwärmt gelinde, wodurch das Bleisulfat gelöst wird. Das gelbe Bleichromat erscheint alsdann beim Abkühlen und Schütteln entweder in Form eines Nieder-

schlages, oder ertheilt, bei Anwesenheit von wenig Chlor in der ursprünglichen Substanz, der Lösung eine gelbe Farbe. Da das Ammoniumacetat etwas lösend auf das Bleichromat wirkt, so ist mit dem Zusetzen desselben vorsichtig zu verfahren.

Gooch und Brooks geben a. a. O. eine grosse Menge zahlenmässiger Belege für die Brauchbarkeit dieser Methode, von welchen hier nur erwähnt werden mag, dass noch 0,001 g Chlorkalium in einem Gemisch von 0,1 g Bromkalium und 0,1 g Jodkalium deutlich nachgewiesen werden kann. Die Methode ist eine Vereinfachung der S. 408 beschriebenen quantitativen Bestimmung von Chlor und Brom neben Jod. Da nun im Interesse der Bequemlichkeit hier nicht die nöthigen Verdünnungsverhältnisse (s. S. 408) beobachtet werden können, so sind Verluste an Brom und Chlor unvermeidlich; demungeachtet ist das Verfahren für qualitative Zwecke genügend genau.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Jods.

1. Als Silberjodid. Obschon die Jodide durch reine Salpetersäure nur zersetzt werden, wenn dieselbe concentrirt ist oder in der Wärme einwirkt, so säuert man die Jodidlösung doch niemals vor dem Zusatz der Silberlösung mit Salpetersäure an, weil im Falle eines Gehaltes der letzteren an salpetriger Säure eine Oxydation des Jodids und somit ein Verlust an Jod leicht eintritt. Man fügt daher zu der kalten Jodidlösung, gleichgültig, ob sie neutral, sauer oder alkalisch ist, zuerst überschüssige Silbernitratlösung, säuert darauf mit Salpetersäure an und bringt das Jodsilber durch starkes Rühren und Erwärmen zum Zusammenballen. Den abfiltrirten Niederschlag wäscht man mit heissem Wasser aus, entfernt das Jodsilber nach dem Trocknen möglichst vollständig vom Filter und verbrennt letzteres auf dem Tiegeldeckel. Da das am Papier haftende Jodsilber beim Einäschern des Filters nicht (wie Chlorsilber) reducirt wird, so ist eine weitere Behandlung der Filterasche unnöthig. Man muss nur zu hohe Temperatur sowohl beim Einäschern des Filters als beim nachherigen Erhitzen des gesammten Niederschlages wegen der Gefahr eines Verlustes durch Verflüchtigung vermeiden. Das Jodsilber kann bis zum Schmelzen ohne Zersetzung erhitzt werden. Die Filtration im Goochtiegel empfiehlt sich hier weniger, weil die Einäscherung des Papierfilters so wenig Umstände macht. Eine Jodidlösung, welche durch Spuren von freiem Jod gelblich gefärbt ist, muss zuerst durch vorsichtigen Zusatz von schwefliger Säure entfärbt werden, wodurch das freie Jod in Jodwasserstoff übergeführt wird:

$$2J + H_2SO_3 + H_2O = 2HJ + H_2SO_4.$$

2. Als Palladiumjodür. Die Eigenschaften dieser Verbindung wurden S. 388 beschrieben; die auf denselben beruhende quantitative Bestimmung hat vor der Fällung als Jodsilber keine Vortheile. Sie

ist jedoch wichtig für die Trennung des Jods von Chlor und Brom (s. weiter unten). Die zu fällende Lösung kann neutral oder ganz schwach mit Salzsäure oder mit Salpetersäure (s. S. 395, 1.) angesäuert sein, und man kann mit Palladochlorid oder mit Palladonitrat fällen; das Nähere siehe bei den Trennungen. In jedem Falle setzt man von dem Reagens so lange hinzu, als noch eine Fällung erfolgt, lässt den schwarzen Niederschlag 24 bis 48 Stunden an einem warmen Orte stehen, filtrirt auf gewogenem Filter ab und wäscht mit warmem Wasser aus. Man trocknet bei 100° bis zum constanten Gewicht. Man kann auch den Niederschlag sammt dem Filter bis zur Veraschung des letzteren glühen und nach dem Glühen im Wasserstoffstrom das metallische Palladium wägen.

Maassanalytische Bestimmung des Jods.

1. Mit Silbernitrat und Kaliumchromat. Die Methode ist genau dieselbe wie die Titration des Chlors nach Mohr (S. 349); man titrirt in neutraler Lösung mit $\frac{n}{10}$-Silbernitrat unter Anwendung von Kaliumchromat als Indicator.

2. Mit Silbernitrat und Rhodanammonium nach J. Volhard[1]). Diese Titration stimmt im Princip mit der des Chlors (S. 352) überein, besteht also im Ausfällen des Jods mit überschüssiger titrirter Silberlösung und Rücktitrirung des Silberüberschusses mit titrirter Rhodanammoniumlösung, unter Anwendung von Eisenoxydlösung als Indicator. Der Jodsilberniederschlag hat indess die Eigenschaft, Jodmetall, so lange dieses noch vorhanden ist, und später, wenn Silberlösung im Ueberschuss zugegen ist, Silbernitrat mit niederzureissen. Um diese mitgerissenen Salze in Reaction zu bringen, verfährt man in folgender Weise.

Man löst das Jodid in der zwei- bis dreihundertfachen Menge Wasser in einer Flasche mit gut eingeriebenem Glasstopfen auf und lässt unter beständigem Umschütteln die $\frac{n}{10}$-Silbernitratlösung zufliessen, bis die anfangs milchige Flüssigkeit plötzlich klar geworden ist, was eintritt, sobald ein minimaler Ueberschuss von Silberlösung zugegen ist. Alsdann giebt man noch 0,1 bis 0,2 ccm Silberlösung hinzu und schüttelt die verschlossene Flasche mehrere Minuten lang. Hierdurch wird das niedergerissene Jodmetall vollständig in Jodsilber verwandelt. Nunmehr setzt man 5 ccm der Eisenlösung (Bd. I, S. 9) nebst etwas Salpetersäure hinzu und lässt die titrirte Rhodanlösung zutropfen, bis die Flüssigkeit sehr deutlich roth gefärbt ist. Beim Schütteln verschwindet diese Färbung wieder, indem jetzt das vom Jodsilber zurückgehaltene Silbernitrat mit dem entstandenen Rhodaneisen sich umsetzt.

---

[1]) Ann. d. Chem. 190, 34 (1878).

Man fährt fort, abwechselnd kleine Mengen Rhodanlösung einzutropfen und tüchtig zu schütteln, bis die Flüssigkeit eine beim anhaltenden Schütteln nicht mehr verschwindende, möglichst schwach röthliche Färbung angenommen hat. War die Silberlösung zehntelnormal und die Rhodanlösung genau auf dieselbe eingestellt, und wurden *a* ccm Silberlösung und *b* ccm Rhodanlösung verbraucht, so enthielt die titrirte Jodidmenge $(a - b)$ 0,01259 g Jod (H = 1).

3. **Titration des Jods mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung nach W. Reinige**[1]. Kaliumpermanganat oxydirt die Alkalijodide in neutraler oder alkalischer Lösung zu Jodat unter Abscheidung von Mangansuperoxyd:

$$KJ + 2 KMnO_4 + H_2O = KJO_3 + 2 MnO_2 + 2 KOH,$$

eine Reaction, welche Péan de Saint-Gilles[2] zuerst zur Titration des Jods vorgeschlagen hat (vergl. auch S. 414). Fügt man also eine bekannte Menge Permanganat und zwar im Ueberschuss hinzu, so lässt sich durch Rücktitrirung dieses Ueberschusses die zur Oxydation verbrauchte Menge Permanganat und aus dieser nach obigem Schema die Jodmenge berechnen. Zur Titration von Permanganat in alkalischer Lösung benutzt man Natriumthiosulfat, welches dabei nach folgender Gleichung in Tetrathionat verwandelt wird:

$$2 KMnO_4 + 6 Na_2S_2O_3 + 4 H_2O = 3 Na_2S_4O_6 + 2 MnO_2 + 2 KOH + 6 NaOH.$$

Die Lösung des Alkalijodids wird, falls sie alkalisch ist, mit verdünnter Schwefelsäure, falls sie sauer ist, mit Natriumcarbonat neutralisirt und danach mit letzterem schwach alkalisch gemacht. Die Flüssigkeit wird zwar infolge der Umsetzung von selbst alkalisch; jedoch wird die Umsetzung bei schon vorhandener alkalischer Reaction schneller eingeleitet, namentlich bei sehr verdünnten Lösungen. Man erhitzt in einem Halbliterkolben zum Sieden, wodurch die Zersetzung beschleunigt wird, und lässt die Permanganatlösung (5 g $KMnO_4$ im Liter) aus der Bürette zufliessen. Um die schwache Röthung, welche das Vorhandensein eines geringen Ueberschusses von Chamäleon anzeigt, erkennen zu können, müsste man das Sieden mehrmals unterbrechen, damit das fein vertheilte Mangansuperoxyd sich absetzen kann. Letzteres kann nach G. Klemp[3] durch Zusatz einer kleinen Menge reiner Chlorzinklösung beschleunigt werden, indem der entstehende Niederschlag von basischem Zinkcarbonat das Mangansuperoxyd mit niederreisst. Hierbei muss jedoch sehr darauf geachtet werden, dass Alkalicarbonat in geringem Ueberschuss vorhanden bleibt.

Sobald die überstehende Lösung deutlich roth gefärbt erscheint, kühlt man ab, füllt bis zur Marke auf und nimmt nach dem Absetzen

[1] Zeitschr. f. anal. Chem. **9**, 39 (1870). — [2] Compt. rend. **46**, 624 (1858). — [3] Zeitschr. f. anal. Chem. **20**, 248 (1881).

100 ccm der klaren Flüssigkeit heraus. Diese titrirt man mit einer Lösung von Natriumthiosulfat (5 g Salz im Liter) bis zum Verschwinden der rothen Färbung.

Das Verhältniss der beiden Titerflüssigkeiten stellt man fest, indem man einige Cubikcentimeter des Chamäleons stark mit Wasser verdünnt, mit Natriumcarbonat schwach alkalisch macht und mit der Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung titrirt.

Den Wirkungswerth der Permanganatlösung kann man nach einer der Band I, S. 449 ff. beschriebenen Methoden ermitteln; man kann aber auch von reinem Jodkalium ausgehen, indem man eine abgewogene Menge des bei 180° [1]) getrockneten Salzes, wie vorhin beschrieben, titrirt.

Nach der ersten Gleichung S. 398 entspricht 1 Mol. $KMnO_4$ einem Atom Jod. Organische und andere Substanzen, welche reducirend auf Permanganat einwirken, dürfen selbstredend nicht vorhanden sein.

Da unter den angegebenen Bedingungen Chlor und Brom sich indifferent gegen Kaliumpermanganat verhalten, so kann man nach dieser Methode das Jod neben den beiden anderen Halogenen titriren und z. B. die im käuflichen Bromkalium enthaltene geringe Menge Jodkalium bestimmen (vergl. S. 414).

4. Titration des durch salpetrige Säure frei gemachten und in Schwefelkohlenstoff gelösten Jods mit Natriumthiosulfat nach R. Fresenius. Wie S. 389 erwähnt, lässt sich aus den Jodiden das Jod sehr leicht durch salpetrige Säure austreiben und durch Schütteln der Flüssigkeit mit Schwefelkohlenstoff in diesen überführen. In dieser violetten Lösung kann man alsdann das Jod, durch Schütteln mit titrirter Thiosulfatlösung bis zur Entfärbung, bestimmen. Das Verfahren ist auch zur Bestimmung des Jodids neben Bromid und Chlorid anwendbar und ebenso gut bei kleinen wie bei grossen Jodmengen.

Die zum Freimachen des Jods dienende Lösung von salpetriger Säure erhält man durch Sättigen von concentrirter Schwefelsäure mit Stickstofftrioxyd. Letzteres wird am einfachsten dargestellt durch Zersetzen von Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure; oder man bringt in einen geräumigen Kolben etwa 100 g rohe Salpetersäure, fügt 16 g Stärke hinzu und erwärmt gelinde. Je nachdem die Reaction zu heftig oder zu träge wird, kühlt man den Kolben in Wasser ab, oder erwärmt ihn wieder und erhält auf diese Weise einen constanten Strom von Stickstofftrioxyd.

Die Natriumthiosulfatlösung macht man zehntelnormal (24,65 g krystallisirtes Salz im Liter) oder, zur Bestimmung sehr geringer Mengen Jod, hundertelnormal und stellt dieselbe auf reines Jodkalium

[1]) Bei 200° geht Jodkalium schon theilweise in Jodat über. Pettersson, Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 362 (1871).

in folgender Weise ein. Man löst etwa 5 g des bei 180° getrockneten Jodkaliums zu 1 Liter auf, bringt 50 ccm der Lösung in eine Stöpselflasche und verdünnt mit 150 ccm Wasser. Anstatt der Stöpselflasche kann man sich zweckmässig des Schüttelapparates von Rothe (Bd. I, S. 495) oder auch eines Scheidetrichters bedienen. Nachdem man noch 20 ccm reinen Schwefelkohlenstoff, etwas verdünnte Schwefelsäure und darauf zehn Tropfen der Lösung von salpetriger Säure (s. oben) hinzugefügt hat, schüttelt man das Gefäss kräftig um und lässt den Schwefelkohlenstoff absitzen. Färbt sich die wässerige Lösung auf erneuten Zusatz einiger Tropfen salpetriger Säure nicht mehr gelb, so ist das Jod vollständig in Freiheit gesetzt. Man schüttelt um, lässt stehen und entfernt die wässerige Lösung möglichst vollständig vom Schwefelkohlenstoff. Letzterer wird durch wiederholtes Schütteln mit reinem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser nicht mehr sauer reagirt, und darauf in eine Stöpselflasche übergeführt.

Die vereinigten, vom Schwefelkohlenstoff getrennten Flüssigkeiten, welche noch etwas Jod gelöst enthalten können, schüttelt man wiederholt mit kleinen Mengen frischen Schwefelkohlenstoffs, bis derselbe sich kaum mehr färbt, wäscht diese, am besten im Schüttelapparat (sonst auf einem mit Wasser benetzten Papierfilter) vereinigten Schwefelkohlenstoffmengen mit Wasser, wie vorhin, und vereinigt sämmtlichen Schwefelkohlenstoff in der Stöpselflasche, in welcher sich nun das gesammte Jod befindet.

Hierzu fügt man 30 ccm einer Lösung von Natriumhydrocarbonat (5 g in 1 Liter kaltem Wasser unter Zusatz von 1 ccm Salzsäure) und lässt unter Umschütteln die Thiosulfatlösung hinzufliessen, bis der Schwefelkohlenstoff eben entfärbt ist. Aus dem bekannten Gewicht des in den 50 ccm Jodkaliumlösung enthaltenen Jods berechnet man die einem Cubikcentimeter Thiosulfat entsprechende Jodmenge.

Die Jodtitration in einer beliebigen Jodid enthaltenden Lösung wird ganz in derselben Weise ausgeführt.

5. **Bestimmung des Jods nach dem Abdestilliren desselben in Gegenwart von Ferrisalz oder salpetriger Säure.** Beim Erhitzen eines Jodmetalls mit einer angesäuerten Lösung eines Eisenoxydsalzes wird sämmtliches Jod frei und kann durch Kochen der Lösung in vorgelegte Jodkaliumlösung übergetrieben werden, in welcher man es durch Titration mit Thiosulfat bestimmt:

$$Fe_2(SO_4)_3 + 2HJ = 2FeSO_4 + H_2SO_4 + J_2,$$
$$Fe_2Cl_6 + 2HJ = 2FeCl_2 + 2HCl + J_2.$$

Die zu destillirende Flüssigkeit darf natürlich keine Substanzen enthalten, welche Chlor entwickeln, weil letzteres aus dem vorgelegten Jodkalium Jod ausscheiden würde. Eisenoxydsalze entwickeln mit Salzsäure bekanntlich kein Chlor, und man könnte somit ebenso gut Eisenchlorid wie Ferrisulfat benutzen. Letzteres ist indess vorzuziehen,

weil Eisenchloridlösung die letzten Reste von Jod schwer abgiebt. Das Ferrisulfat darf aus dem vorhin angeführten Grunde weder freies Chlor noch Salpetersäure (von der Darstellung aus Ferrosulfat herrührend) enthalten; erforderlichen Falls überzeugt man sich von der Brauchbarkeit des Präparates durch eine Destillation desselben mit vorgelegter Jodkaliumlösung. Dass letztere kein Jodat enthalten darf, welches, falls Säure mit überdestillirt, mit dem Jodkalium sich unter Jodausscheidung zersetzen würde, ist ebenso selbstverständlich. Als Ferrisalz kann man auch den Eisenoxydammoniumalaun benutzen.

Als Apparat kann ein beliebiger Destillationsapparat dienen, bei welchem Kork- und Kautschukverbindungen vermieden sind und welcher eventuell gestattet, einen Luftstrom durchzusaugen. Letzteres ist indess nicht unumgänglich nothwendig, da man durch längeres Kochen alles Jod mit den Wasserdämpfen übertreiben kann. Apparat und Operation werden dadurch vereinfacht, die Anwendung von Kork etc. kann leichter vermieden werden. Zweckmässige Apparate sind die in Bd. I, Fig. 27, S. 390 und Fig. 74, S. 869 abgebildeten. Siehe auch die Trennung von Jod, Brom und Chlor weiter unten.

Man bringt das abgewogene Jodmetall mit überschüssiger Ferrisulfatlösung, welche etwas freie Schwefelsäure enthält, in die Retorte und destillirt das Jod in die mit Jodkalium beschickte Vorlage über, bis keine violetten Joddämpfe mehr sichtbar sind und die kochende Flüssigkeit eine hellgelbe Farbe angenommen hat. Die jodhaltige Vorlageflüssigkeit wird mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat titrirt, indem man erst gegen Ende etwas Stärkelösung hinzufügt (vergl. Bd. I, S. 389). 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat entspricht 0,01259 g Jod.

Diese Methode der Joddestillation ist bei Gegenwart von Bromid und Chlorid anwendbar. Anstatt mit Eisenoxydsalz kann man das Jod auch mit salpetriger Säure austreiben, vergl. Trennung von Jod, Brom und Chlor weiter unten.

Bestimmung des Jods in den unlöslichen Jodiden.

Die Jodverbindungen des Silbers und Quecksilbers, sowie das Kupferjodür können durch Destilliren mit Ferrisalzen nicht quantitativ zerlegt werden. Um in denselben sowohl Jod als das Metall zu bestimmen, löst man sie nach Ed. Meusel[1]) in möglichst wenig Natriumthiosulfat auf, versetzt die Lösung mit Schwefelnatrium (bei Silber und Kupfer) bezw. Schwefelammonium (bei Quecksilber, vergl. Bd. I, S. 48, 141) und filtrirt die Metallsulfide ab, in welchen nach Bd. I die Metalle bestimmt werden können.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 208 (1870).

Die Lösung, welche jetzt das Jod enthält, wird auf Zusatz von etwas Natronlauge eingedampft und zur Zersetzung des Natriumthiosulfats und -tetrathionats bis zur beginnenden Rothgluth erhitzt. Die wässerige Lösung der Schmelze wird, nach dem Ansäuern, mit Eisenoxydsalz, wie vorhin beschrieben, destillirt, um das Jod überzutreiben. Da die Lösung Sulfit bezw. Sulfid enthält, so muss ein grosser Ueberschuss von Ferrisalz zugegeben werden. Diese ursprüngliche Vorschrift ist besser dahin abzuändern, dass man die Zersetzung der sämmtlichen Schwefelverbindungen während des Eindampfens durch einen Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd bewirkt, weil das Alkalijodid beim Glühen leicht zerstört wird (vergl. auch S. 398 [1]).

Erhitzt man Jodsilber mit Kaliumdichromat und concentrirter Schwefelsäure, so geht es in Silberjodat über, nach dem Schema:

$$AgJ + K_2Cr_2O_7 + 5\,H_2SO_4 = AgJO_3 + Cr_2(SO_4)_3 + 2\,KHSO_4.$$

Bringt man das Ganze durch heisses Wasser in Lösung und versetzt mit schwefliger Säure, so fällt das Jod wieder als Silberjodid aus. Aus Chlorsilber und Bromsilber werden beim Behandeln mit Dichromat und Schwefelsäure die Halogene ausgetrieben, ein Verhalten, auf welches D. S. Macnair [1]) eine quantitative Trennung des Jods von Brom und Chlor gegründet hat.

Zur Bestimmung des Jods in Chlorjod giebt W. Stortenbeker [2]) mehrere Methoden an, welche zum Theil auf der Destillation der Substanz mit Eisensalzen beruhen, und auf welche hier nur verwiesen wird.

Trennung des Jods von Chlor.

1. Fällung des Jods als Palladiumjodür, directe Fällung des Chlors im Filtrate als Chlorsilber. Man fügt zu der verdünnten, schwach salpetersauren Lösung eine Lösung von Palladonitrat und bestimmt das ausgeschiedene Palladiumjodür nach S. 395.

In dem Filtrate schlägt man zunächst das überschüssige Palladium mittelst Schwefelwasserstoff in der Wärme nieder und filtrirt das Palladiumsulfür ab. Aus der Lösung darf der überschüssige Schwefelwasserstoff nicht durch Erhitzen verjagt werden, weil, infolge der Einwirkung von noch vorhandener Salpetersäure, Chlorverluste stattfinden können. Man oxydirt daher am besten mit Wasserstoffsuperoxyd, wobei aber, da die Oxydation in saurer Lösung vor sich geht, Schwefel ausgeschieden wird, welcher nach dem Absetzen auf dem Wasserbade abzufiltriren ist. Im Filtrate fällt man das Chlor mit Silbernitrat.

2. Fällung des Jods als Palladiumjodür, Fällung von Jod und Chlor mit Silbernitrat und Berechnung des Chlors

[1]) Journ. Chem. Soc. London 63, 1051 (1893). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 29, 272 (1890).

aus der Differenz. In der Regel wird man eine genügende Menge Analysenmaterial haben, um die Bestimmung in zwei getrennten Proben machen zu können; man kommt alsdann schneller zum Ziel, wenn man in einer Probe das Jod wie vorhin als Palladiumjodür, und in einer zweiten Probe Jod und Chlor zusammen mit Silbernitrat fällt. Vom Gewichte der nach S. 347 und 395 bestimmten Silberhalogene zieht man die aus dem Palladiumjodür berechnete Menge Jodsilber ab und erhält das Chlorsilber als Differenz.

Trennung des Jods von Brom.

Die vorher beschriebenen zwei Methoden sind auch auf diese Trennung anwendbar.

Specielle Methoden.

Directe Trennung von Jod, Brom und Chlor.

Die Analyse eines Gemisches von Jodid, Bromid und Chlorid in der Weise, dass man jedes der drei Halogene getrennt erhält und als solches bestimmen kann, und zwar ohne Rücksicht auf die relativen Mengen derselben, ist von vielen Chemikern mit mehr oder weniger Erfolg versucht worden. Erst nachdem Gooch die Entfernung des Jods aus Gemischen von Jodid und Bromid bezw. Jodid und Chlorid mit Erfolg durchgeführt hatte, indem er von der Thatsache ausging, dass Kaliumnitrit in schwefelsaurer Lösung das Jod in Freiheit setzt und dieses bei gehöriger Verdünnung der Flüssigkeit weggekocht werden kann, ohne dass Brom- oder Chlorwasserstoff sich verflüchtigt, gelang es P. Jannasch und K. Aschoff [1]), die directe quantitative Trennung und Bestimmung der drei Halogene zu bewirken.

Die Trennung beruht darauf, dass man zuerst das Jod durch Kaliumnitrit ausscheidet:

$$KJ + KNO_2 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + NO + J + H_2O$$

und durch Destillation der verdünnten Lösung in eine natronalkalische Lösung von Wasserstoffsuperoxyd übertreibt, alsdann aus der jodfreien Lösung das Brom durch Kaliumpermanganat und Essigsäure frei macht:

$$3\,KBr + KMnO_4 + 4\,C_2H_3O_2H = 4\,C_2H_3O_2K + MnO_2 + 3\,Br + 2\,H_2O$$

und ebenfalls in natronalkalischem Wasserstoffsuperoxyd auffängt, wo-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 144 u. 245 (1892).

nach schliesslich das unzersetzte Chlorid im Destillationsgefässe zurückbleibt.

Der Destillirapparat Fig. 70 besteht aus dem Kolben *a* ($1^1/_4$ bis $1^1/_2$ Liter Inhalt) mit eingeschliffenem Glasstopfen, an welchen das Ableitungsrohr mit einer Krümmung angeschmolzen ist, um Ueberspritzen zu verhüten, ferner der cylinderförmigen Vorlage *b* (ca. 550 ccm Inhalt), einem Peligotrohr *c* und einem Erlenmeyerkolben *d*. Die Vorlage *b* steht bis an den Hals im Kühlwasser, welches zweckmässig in einem



Fig. 70.



dampfstrom wird in dem kupfernen Siedegefässe *e* erzeugt.

1. **Bestimmung des Jods.** Man löst das abgewogene Gemisch der Alkalihaloide in etwa 750 ccm Wasser (diese Verdünnung ist nöthig, um die Verflüchtigung von Chlor- und Bromwasserstoff zu verhüten, vergl. S. 402) und säuert mit 5 ccm verdünnter Schwefelsäure an. Die Lösung bringt man in den Destillirkolben *a* und fügt zu der kalten Flüssigkeit eine Lösung von 1 *g* Kaliumnitrit in 10 ccm Wasser, worauf man den Kolben sofort schliessen muss, da die Ausscheidung des Jods auf der Stelle erfolgt. Alsdann verbindet man das Ableitungsrohr mit der Vorlage *b*, welche eine Mischung von 50 ccm reiner Natronlauge und 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd enthält, und schliesst die beiden anderen Vorlagen an, von welchen *c* dieselbe Mischung enthält wie *a*, während *d* mit 25 bis 50 ccm einer sehr ver-

dünnten Lösung von Natriumsuperoxyd beschickt und mit einem durcl lochten Uhrglase bedeckt ist. Die Vorlagen *c* und *d* sollen etw mechanisch mit übergerissene Spuren von Jod zurückhalten.

Jetzt leitet man aus dem Gefässe *e* einen Strom Wasserdampf i den Destillirkolben *a*, wodurch das Jod verflüchtigt wird. Dasselb setzt sich anfangs in dem noch kalten Ableitungsrohr in Krystallen a löst sich aber schliesslich in der Vorlage *b* unter starker Sauerstoff entwicklung auf. Die Absorption des Jods durch die Natronlaug unter Bildung von Jodid und Jodat, sowie die Zersetzung des Jodat durch Wasserstoffsuperoxyd wird durch folgende Gleichungen veran schaulicht:

$$6\,NaOH + 6\,J = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O,$$
$$NaJO_3 + 3\,H_2O_2 = NaJ + 3\,H_2O + 6\,O.$$

Nachdem das Jod vollständig ausgetrieben ist, was man an der Farblosigkeit des Kolbeninhaltes erkennt, zieht man das Ableitungsrohr aus der Flüssigkeit in der Vorlage *b* heraus und unterbricht dann erst den Dampfstrom.

Das Rohr wird mit heissem Wasser abgespritzt und der Inhalt der Vorlagen in einer Porcellanschale vereinigt. Man fügt 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzu und erwärmt die bedeckte Schale auf dem Wasserbade, um geringe Mengen von Natriumnitrit zu zersetzen.

Nach Verlauf einiger Stunden versetzt man die alkalische Lösung unter Umrühren mit Silbernitratlösung. Dabei fällt zuerst braunes Silberoxyd aus, welches sich jedoch beim Umrühren in gelbes Silberjodid umsetzt. Man fährt mit dem Zusatz von Sibernitrat so lange fort, bis die dunkle Farbe des Niederschlages bestehen bleibt, ein Zeichen, dass alles Natriumjodid in Silberjodid umgewandelt ist. Alsdann säuert man mit Salpetersäure an, erwärmt einige Stunden auf dem Wasserbade, bis sich das Jodsilber gut abgesetzt hat, filtrirt heiss ab und behandelt das Jodsilber nach S. 395. Die Flüssigkeit muss heiss bleiben, weil sich sonst dem Niederschlage etwas Silbernitrat beimischen könnte, welches durch Auswaschen schwer zu entfernen ist.

2. Bestimmung des Broms. Die im Kolben *a* zurückgebliebene saure Lösung wird mit Natronlauge deutlich alkalisch gemacht, um beim nachfolgenden Eindampfen keinen Verlust an Brom- oder Chlorwasserstoffsäure zu erleiden. Nachdem dieselbe in der Schale bis auf etwa 50 ccm concentrirt worden, bringt man sie wieder in denselben Kolben, oder besser in einen kleinen von $^3/_4$ bis 1 Liter Inhalt zurück, kühlt ab und versetzt mit 60 ccm verdünnter, reiner Essigsäure (1 Vol. Essigsäure + 2 Vol. Wasser), sowie mit einer concentrirten Lösung von 1 bis 1,5 g Kaliumpermanganat. Der Apparat wird wieder mit den frisch beschickten Vorlagen wie vorhin zusammengesetzt und ein Dampfstrom hindurchgeleitet. Die Flüssigkeit trübt sich infolge Ausscheidung von wasserhaltigem Mangansuperoxyd, und es erscheinen

die Bromdämpfe; um dieselben vollständig in der Natronlauge zurückzuhalten, darf man den Dampfstrom nicht zu lebhaft nehmen. Zum vollständigen Austreiben des Broms muss mindestens eine Stunde lang gekocht werden; danach erfolgt das Oeffnen und Entleeren der Vorlagen sowie das Erwärmen der alkalischen Lösung, wie unter 1. beschrieben.

Zur Fällung des Broms versetzt man die Flüssigkeit mit einer Mischung von 10procentiger Silbernitratlösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Salpetersäure, erwärmt eine bis zwei Stunden auf dem Wasserbade und filtrirt das Bromsilber noch heiss ab, worauf man es nach S. 384 weiter behandelt.

3. Bestimmung des Chlors. Bevor man die Fällung des Chlors in der im Kolben zurückgebliebenen Lösung vornehmen kann, muss das überschüssige Kaliumpermanganat reducirt werden. Es geschieht dies durch kurzes Erwärmen auf Zusatz von Natronlauge und etwas Alkohol, worauf man den Manganniederschlag abfiltrirt. Zum Auswaschen desselben darf man nur lauwarmes Wasser benutzen, weil bei Anwendung von kochendem Wasser der feinkörnige Niederschlag trübe durchs Filter läuft. Ein klares Filtrat erhält man auch durch Auswaschen mit einer 1procentigen Natriumnitratlösung. Schliesslich wird das kalte Filtrat mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

Bemerkungen zu vorstehender Methode. Eine der Hauptbedingungen für eine richtige Brombestimmung besteht in der Anwendung einer vollkommen reinen Essigsäure, weil das Brom auf Capronsäure, Furfurol und andere Beimengungen der Essigsäure einwirkt, wodurch die Resultate um 0,25 bis 0,5 Proc. zu niedrig ausfallen können.

Dass bei der grossen Menge von Reagentien, welche sich schliesslich sämmtlich in der Chloridlösung zusammen finden, dieselben auf Chlorgehalt zu prüfen sind, bedarf kaum der Erwähnung.

Die angegebene Menge von 60 ccm Essigsäure gilt für ein Volumen von 50 ccm Lösung, in welcher 0,25 g KBr und 0,25 g NaCl enthalten sind. Schwächere Lösungen sind schwieriger gänzlich von Brom zu befreien. Auch ist das Destilliren im Dampfstrom unbedingt nöthig, da blosses Abdestilliren über directem Feuer nicht immer genügt, um alles Brom auszutreiben. Die Destillation muss, wie angegeben, etwa eine Stunde lang fortgesetzt werden, um sicher zu sein, dass alles Brom übergetrieben ist, weil geringe Mengen Brom noch lange Zeit gelöst sein können, nachdem schon die Dämpfe farblos geworden sind.

Bestimmung des Chlors im käuflichen Brom. Man bläst an ein capillar ausgezogenes Röhrchen eine erbsengrosse Kugel an, taucht das offene Rohrende des vorher tarirten Kugelrohres in das Brom und verdünnt durch Erhitzen der Kugel die Luft in derselben. Nachdem beim Abkühlen 0,25 bis 0,3 g Brom in die Kugel eingetreten

sind, schmelzt man das Rohr zu, wägt und wirft das Kugelrohr in den Destillirkolben *a* des Apparates Fig. 70, in welchen man vorher 50 ccm einer 2- bis 3 procentigen reinen Natronlauge und 10 bis 20 ccm Wasserstoffsuperoxyd gebracht hat. Hierauf zerstösst man das Kugelrohr und löst das Brom durch Umschwenken in der Lauge auf, wonach man mit Essigsäure ansäuert. Alsdann fügt man die S. 404 vorgeschriebenen Mengen Essigsäure und Permanganat hinzu und destillirt das Brom, wie dort beschrieben, ab. Im Destillationsrückstande bestimmt man das Chlor.

Trennung und directe Bestimmung von Jod, Brom und Chlor.

C. Friedheim und R. J. Meyer[1]) haben an der Methode von Jannasch und Aschoff nur auszusetzen, dass dieselbe infolge der Anwendung von Nitrit nicht gestattet, das überdestillirte Jod und Brom in Jodkalium aufzufangen und durch die schneller auszuführende Titration zu bestimmen. Die genannten Autoren benutzen den in Bd. I, Fig. 27, S. 390 abgebildeten Apparat mit der Abänderung, dass in den Tubulus der Retorte ein Hahntrichter eingeschliffen ist, durch welchen die Reagentien eingeführt und ein Dampfstrom eingeleitet werden kann. Man verfährt in folgender Weise:

1. Jod. Nachdem man die Vorlage mit einer genügenden Menge von Jodkaliumlösung beschickt und die Lösung der Alkalihalogene in die etwa 300 ccm fassende Retorte eingefüllt hat, setzt man den Apparat zusammen und bringt in die Retorte etwa 2 g reines Kaliumarsenat (KH_2AsO_4). Darauf verdünnt man mit Wasser auf 100 ccm, führt den Hahntrichter ein und giebt durch denselben 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 1 Vol. Wasser) hinzu, wonach die Jodausscheidung sofort erfolgt. Man erhitzt auf dem Drahtnetz langsam bis zum Sieden, was durch Einleiten von Wasserdampf unterstützt wird, und treibt das gesammte Jod in die Vorlage über. Nach Entfärbung des Retorteninhalts setzt man das Kochen noch einige Zeit fort, concentrirt jedoch niemals unter 50 ccm, zieht bei untergehaltener Flamme den Apparat aus der Vorlage, spült das Rohr in ein Becherglas hinein ab, fügt den Inhalt der Vorlage hinzu und titrirt das Jod mit $\frac{n}{20}$-Thiosulfat. Die ganze Operation dauert höchstens eine halbe Stunde.

2. Brom. Die inzwischen abgekühlte Retorte verbindet man wieder mit der mit frischer Jodkaliumlösung beschickten Vorlage. Alsdann giebt man durch den Hahntrichter eine Lösung von 10 g Kaliumdichromat in 50 ccm Wasser hinzu, verdünnt den Retorteninhalt auf 180 bis 200 ccm und erwärmt. Wenn durch Erwärmen die Haupt-

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 1, 407 (1892).

menge des Broms übergetrieben ist, entfernt man die Flamme und leitet noch eine viertel Stunde lang einen mässigen Dampfstrom ein, wonach das in der Vorlage durch das Brom frei gemachte Jod wie vorhin titrirt wird.

3. Chlor. Das im Destillationsrückstande zurückgebliebene Chlor lässt sich nicht titrimetrisch bestimmen. Man verdünnt die erkaltete Lösung in einem Becherglase stark mit Wasser, setzt etwas verdünnte Salpetersäure hinzu, darauf Silbernitrat und erwärmt schwach, um die Ausscheidung von Silberchromat zu vermeiden. Das Chlorsilber wird in gewöhnlicher Weise gewaschen und gewogen.

Die Methode eignet sich zur Bestimmung der geringen Mengen von Brom in den Salzlösungen, welche der technischen Bromgewinnung als Ausgangsmaterial dienen (Endlaugen). Man verdünnt 50 ccm dieser dickflüssigen Lauge mit Wasser auf das doppelte Volumen und destillirt 10 ccm der Lösung mit Dichromat und Schwefelsäure in der angegebenen Weise.

Ebenso kann der Chlorgehalt im Rohbrom bestimmt werden. Friedheim und Meyer verfahren in der Weise, dass sie die mit 0,5 bis 1 g Brom gefüllte Glaskugel (S. 405) in 100 ccm reine Natronlauge bringen, welche in einer starkwandigen, mit Glasstopfen versehenen Flasche enthalten ist, die Kugel durch Schütteln zertrümmern und nach vollständiger Lösung des Broms 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd hinzugeben. Sobald die Sauerstoffentwicklung vorüber ist, wird der Flascheninhalt in einem Literkolben auf etwa 250 ccm eingedampft, darauf 10 g Kaliumdichromat und 20 ccm Schwefelsäure hinzugefügt, zum Sieden erhitzt und unter Durchleiten eines Wasserdampfstromes innerhalb einer halben Stunde auf etwa 150 ccm concentrirt. Im Rückstande fällt man das Chlor durch Silbernitrat aus.

Die Methode von Friedheim und Meyer ist eine Combination der von F. A. Gooch und P. E. Browning[1]) angegebenen Jodbestimmung und der von Dechan[2]) empfohlenen Trennung des Broms von Chlor.

H. Baubigny gründet eine Trennung des Broms von Chlor und die directe Bestimmung sowohl von Spuren von Brom neben viel Chlor als von Spuren Chlor neben viel Brom auf die Thatsache, dass unter bestimmten Bedingungen Kupferchlorid in neutraler Lösung nicht oder wenig von Kaliumpermanganat zersetzt wird, während aus Kupferbromid alles Brom abgeschieden und durch einen Luftstrom ausgetrieben werden kann. Die bezüglichen Arbeiten sind niedergelegt in Compt. rend. 124, 859 (1897); 125, 527, 607 (1897); 128, 1160, 1236, 1326 (1899).

---

[1]) Amer. Journ. of Science and Arts [3] 39, 188 (1890). — [2]) Journ. of the Chem. Soc. 49, 682 (1886).

Trennung und directe Bestimmung von Jod, Chlor und Brom nach Ad. Carnot[1]).

Diese Trennung, welche nur einen Scheidetrichter als Apparat erfordert und ziemlich schnell ausführbar ist, beruht auf der Abscheidung des Jods durch nitrose Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur, Ausschütteln desselben durch Schwefelkohlenstoff (S. 398) und der darauf folgenden Abscheidung des Broms durch Chromsäure und Schwefelsäure in der Wärme nach Dechan (loc. cit.). Das Erwärmen geschieht einfach durch Einlegen des verschlossenen Scheidetrichters in siedendes Wasser während $^1/_2$ bis 1 Stunde. Das freie Brom wird ebenfalls durch Schwefelkohlenstoff ausgeschüttelt.

Während das Jod direct titrirt wird nach S. 398, schüttelt man die Lösung des Broms in Schwefelkohlenstoff mit Jodkalium, titrirt die dadurch ausgeschiedene und im Schwefelkohlenstoff gelöst bleibende Menge Jod nach demselben Verfahren und berechnet aus derselben das Brom. In dem von Jod und Brom befreiten Rückstande wird das Chlor gewichtsanalytisch bestimmt Die Haloidsalze können in beliebigen Verhältnissen im Gemische vorhanden sein.

Bestimmung von Chlor oder von Brom neben Jod.

Kommt es auf die Bestimmung des Jods in Gemischen der Haloidsalze nicht an, so kann man das Princip, welches der S. 402 beschriebenen Methode zu grunde liegt, in der einfacheren, von F. A. Gooch und J. R. Ensign[2]) ursprünglich angegebenen Weise anwenden. Man kocht alsdann das in 600 bis 700 ccm Wasser gelöste Salzgemisch (etwa 0,5 g) auf Zusatz von 2 bis 3 ccm verdünnter Schwefelsäure und der nöthigen Menge von Natriumnitrit in einem Kolben von etwa 1 Liter Inhalt, bis alles Jod verflüchtigt ist. Um Verluste durch Verspritzen zu vermeiden, hängt man eine kurz abgeschnittene, mit zwei Kugeln versehene Trockenröhre mit dem weiteren Ende in den Hals des Kolbens (Fig. 71). Nach etwa halbstündigem Kochen, wobei das Volumen der Lösung nicht unter 500 ccm herabgehen soll, ist alles Jod ausgetrieben. Um Gewissheit zu haben, hängt man einen angefeuchteten Streifen rothen Lackmuspapiers in den Hals des Kolbens und beobachtet, ob derselbe nach etwa zwei Minuten — event. auf weiteren Zusatz von etwas Nitrit und Schwefelsäure — nicht die graublaue (lavendelblaue) Färbung (S. 388) angenommen hat. Denselben Dienst leistet ein mit

Fig. 71.

[1]) Compt. rend. 126, 187 (1898). — [2]) Amer. Journ. of Science [3] 40, 145 (1890).

Stärkekleister getränkter Papierstreifen. Aus der rückständigen Flüssigkeit fällt man das Brom, bezw. das Chlor aus. Sind Chlor und Brom zusammen vorhanden, so kann deren Trennung nach S. 404 bewerkstelligt werden.

Anstatt Kaliumnitrit zur Flüssigkeit zuzusetzen, kann man auch Stickstofftrioxyd, aus Alkalinitrit und verdünnter Schwefelsäure entwickelt, in dieselbe einleiten. Zum Austreiben des Jods kann auch Ferrisulfat benutzt werden.

Indirecte Bestimmung von Chlor neben Brom oder Jod.

Während bei den vorhergehenden Methoden zur Analyse von Gemischen der drei Haloidsalze immer wenigstens ein Halogen direct bestimmt wurde, besteht die früher fast allein gebräuchliche indirecte Methode darin, Chlor und Brom bezw. Chlor und Jod durch Silberlösung zusammen auszufällen, das Gewicht von Silberchlorid + Silberbromid bezw. Chlorid + Jodid zu bestimmen, darauf das Gemisch der Silberverbindungen durch Ueberleiten von Chlor in der Wärme vollständig in Silberchlorid umzuwandeln und aus dessen Gewicht mit Hülfe des ersteren Gewichts die Menge der beiden Halogene zu berechnen.

Die Fällung mit Silbernitrat wird in der Lösung des Salzgemisches in derselben Weise vollzogen wie bei der Fällung der einzelnen Salze, wobei in Gegenwart von Jodid das S. 395 Gesagte zu berücksichtigen ist.

Um die Behandlung mit Chlor ausführen zu können, filtrirt man den Silberniederschlag in einem gewogenen Asbestfilterrohr, trocknet bei 150° und bestimmt das Gewicht P der Silberverbindungen. Alsdann leitet man einen durch Wasser gewaschenen und danach durch concentrirte Schwefelsäure getrockneten Chlorstrom [1]) durch das horizontal eingeklemmte Filterrohr und erwärmt letzteres mit fächelnder Flamme nur so stark, dass die Silberverbindungen nicht zum Schmelzen kommen. Während dieser Operation dreht man das Rohr häufig ein wenig um seine Axe, um die allseitige Einwirkung des Chlors auf die Masse zu erleichtern, und erhitzt nach Verlauf von etwa 15 Minuten bis zum Schmelzen des Silberchlorids. Man vertreibt das überschüssige Chlorgas durch Luft, wägt und überzeugt sich durch eine nochmalige Behandlung, dass keine Gewichtsdifferenz mehr stattgefunden hat. Das Gewicht des Chlorsilbers sei p und die Differenz $P - p = d$.

Berechnung der Menge Bromsilber in einem Gemisch von AgBr + AgCl. Es sei

x das Gewicht des AgBr,
y „ „ „ AgCl,

---

[1]) Chlorgas zu analytischen Zwecken wird leicht durch Erhitzen von Kaliumdichromat mit Salzsäure erhalten.

dann ist

$$x + y = P \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (1$$

Nach der Umwandlung des AgBr in AgCl sind aus den x g AgBr 0,7631 x g AgCl geworden, nach der Proportion:

$$\overset{\text{AgBr}}{186,48} : \overset{\text{AgCl}}{142,3} = x : x_1;\; x_1 = 0,7631\,x.$$

Somit ist

$$0,7631\,x + y = p \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Durch Subtraction (1) — (2) ergiebt sich:

$$0,2369\,x = P - p = d,$$

woraus

$$x = \frac{d}{0,2369}\text{ g AgBr.}$$

In ähnlicher Weise erhält man, wenn man in einem Gemisch von AgJ + AgCl das Gewicht des AgJ mit x bezeichnet,

$$x = \frac{d}{0,3893}\text{ g AgJ,}$$

indem man die Rechnungen ausführt

$$\overset{\text{AgJ}}{233,02} : \overset{\text{AgCl}}{142,3} = x : x_1;\; x_1 = 0,6107\,x$$

u. s. w.

Sind nur relativ geringe Mengen von Brom bezw. Jod vorhanden, so wird die Differenz d sehr klein und von den Versuchsfehlern zu sehr beeinflusst, so dass in diesem Falle die Resultate weniger genau ausfallen; man benutzt alsdann zweckmässiger eine directe Methode.

Indirecte Analyse durch Ueberführung von Brom- und Jodkalium in Chlorkalium.

F. W. Küster[1]) fand, dass man Jodkalium und Bromkalium durch Behandeln mit Chlorgas direct in Chlorkalium überführen und dass diese Reaction dazu benutzt werden kann, um die geringen Mengen von Chlorkalium, mit welchen das Brom- und Jodkalium des Handels häufig verunreinigt ist, mit grosser Schärfe zu bestimmen, ohne die Halogene erst an Silber zu binden.

Zur Umwandlung des Jodkaliums bringt man etwa 1,5 bis 2,5 g des bei 150° getrockneten Salzes in einen Rosetiegel, leitet Chlor ein und erhitzt mit einer kleinen Flamme, welche den Boden des Tiegels nicht berührt, so lange, bis keine Joddämpfe mehr sichtbar sind. Die Operation wird wiederholt, jedesmal eine Viertelstunde lang, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet.

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 18, 77 (1898).

Bromkalium lässt sich im trocknen Zustande nicht quantitativ in Chlorkalium überführen. Die Umwandlung lässt sich indess bei Gegenwart von Wasser in folgender Weise leicht erreichen. Man bringt etwa 2,5 g Bromkalium in ein Erlenmeyerkölbchen von 7 cm Höhe, fügt 1 ccm Wasser und — um das Alkalischwerden des Salzes zu verhüten — einen Tropfen 10procentiger Salzsäure hinzu. Das Kölbchen stellt man auf eine Asbestplatte, unter welcher im Abstande von 2 cm eine zweite Asbestplatte angebracht ist, welche mit einer kleinen Flamme erhitzt wird. Das Chlorgas wird durch ein Porcellanrohr des Rosetiegels eingeleitet, und die Temperatur genügt, um innerhalb 1 bis 1 ½ Stunden das Brom zu verflüchtigen, ohne die Siedetemperatur zu erreichen. Danach erhitzt man das Kölbchen auf einfacher Asbestplatte mit kleiner Flamme, um das Wasser auszutreiben, und steigert die Temperatur schliesslich so weit, dass die Asbestplatte lebhaft glüht. Man wägt und wiederholt die Operation, bis Gewichtsconstanz eingetreten ist.

Bezeichnet g das angewandte Gewicht des chlorkaliumhaltigen Bromkaliums, g' das schliessliche Gewicht des erhaltenen Chlorkaliums, x das Gewicht des Bromkaliums und y dasjenige des als Verunreinigung vorhandenen Chlorkaliums, so gelangt man durch folgende Rechnung zum Procentgehalt des Salzes an Bromkalium:

$$\overset{\text{K Br}}{118{,}22} : \overset{\text{K Cl}}{74{,}04} = x : x_1,$$

woraus

$$x' = \frac{74{,}04}{118{,}22}\, x,$$

$$g' = y + \frac{74{,}04}{118{,}22}\, x,$$

$$g = x + y.$$

Aus diesen beiden Gleichungen ergiebt sich

$$x = 2{,}676\,(g - g'),$$

und der Procentgehalt an Bromkalium aus der Proportion:

$$g : 2{,}675\,(g - g') = 100 : \text{Procent},$$

woraus

$$\text{Procent K Br} = 267{,}5 \left(1 - \frac{g'}{g}\right).$$

Eine ähnliche Rechnung führt zum Procentgehalt eines chlorkaliumhaltigen Jodkaliums, wenn g das angewandte Gewicht und g' das schliessliche Gewicht der Probe bedeutet, zu

$$\text{Procent K J} = 181{,}6 \left(1 - \frac{g'}{g}\right).$$

Bei gewissen Trennungen, z. B. von Cyan oder Fluor, erhält man die Halogene an Silber gebunden. Anstatt die indirecte Analyse eines Gemisches von Silberchlorid und -bromid oder von Silberchlorid und

-jodid durch Behandeln im Chlorstrom (nach S. 409) auszuführen, kann man die Silberverbindungen auch zu Metall reduciren und das Gewicht des metallischen Silbers in die Rechnung einführen. Chlor- und Bromsilber werden durch Glühen im Wasserstoffstrom vollständig reducirt, Jodsilber nicht oder nur unvollständig. F. A. Gooch und Ch. Fairbanks[1]) bewirken die Reduction der Silberhalogene durch den elektrischen Strom in folgender Weise.

Man sammelt das Gemenge der Silberhalogene in einem Goochtiegel aus Platin, dessen Asbestschicht mit einer fein durchlochten Platinblechscheibe bedeckt ist. Letztere hat den Zweck, die Stromleitung durch die Silbersalzmasse zu sichern und das Auflockern des Asbestes durch die sich entwickelnden Gase zu verhüten. Nach vollständigem Auswaschen mit Anwendung der Saugpumpe trocknet man bei 150°, wägt und erhält so das Gewicht des Gemenges der Silbersalze.

Der Tiegel ist mit einem flachen Platinschälchen versehen, welches, von unten mit Reibung an den Tiegel angefügt, den Boden desselben bildet. Dieser hat hier den doppelten Zweck, den Tiegelinhalt beim Glühen gegen die Flamme zu schützen und, wie weiter unten gezeigt wird, den Tiegel zur elektrolytischen Zelle herzurichten.

Die Silbersalze müssen zunächst geschmolzen werden. Zu dem Zwecke stellt man den mit dem Boden versehenen Tiegel auf einen Ambos und richtet die Spitze einer Löthrohrflamme auf die Salze. Der Ambos hält den Tiegel kalt, so dass das Zusammenschmelzen der Asbestschicht mit den Silbersalzen, welches die spätere Waschoperation stören würde, verhindert wird. Um nun den Tiegel zur Aufnahme von Flüssigkeit geeignet zu machen, dichtet man den Rand des Platinbodens, da, wo er die Tiegelwand berührt, durch ein darüber gespanntes Gummiband, aus einem Gummirohrabschnitt bestehend, wasserdicht ab.

Was die elektrolytische Flüssigkeit betrifft, so ist verdünnte Schwefelsäure ungeeignet, weil das schwammförmige Silber nur durch zeitraubendes Waschen von Schwefelsäure befreit werden kann und die nachher anzuwendende geringe Glühhitze nicht genügt, um zurückbleibende Spuren von Schwefelsäure zu verjagen. Gooch wendet daher einen 25procentigen Alkohol an, welcher ein Zehntel seines Gewichtes an Oxalsäure gelöst enthält. Eine solche Lösung besitzt genügende Leitfähigkeit, lässt beim schwachen Glühen des Silbers keinen Rückstand und hat die wichtige Eigenschaft, das bei der Elektrolyse frei werdende Chlor zu absorbiren, so dass der Tiegel nicht angegriffen wird. (Jod und Brom greifen unter den Versuchsbedingungen das Platin nicht an, selbst nicht beim Arbeiten in schwefelsaurer Lösung.) Mit dieser Lösung füllt man den Tiegel fast voll, schaltet denselben als negativen Pol in einen Stromkreis, während ein Platindraht als

[1]) Americ. Journ. of Science [3] 50, 27 (1895).

Anode dient, und elektrolysirt mit 0,25 bis 0,5 Amp. etwa sieben Stunden lang; die Reduction kann über Nacht vor sich gehen, da sie keine Beaufsichtigung erfordert.

Nach erfolgter Reduction entfernt man den Boden, verbindet den Tiegel wieder mit der Saugpumpe, wäscht aus und glüht den mit dem Boden versehenen Tiegel bei sehr schwacher Rothgluth und wägt, wodurch man das Gewicht des Silbers erfährt.

Während dieses Verfahren für Brom- und Chlorsilber sehr gute Resultate giebt, wurde gefunden, dass bei Anwesenheit von Jodsilber das frei gemachte Jod immer wieder auf das Silber einwirkt. Dieser Uebelstand wird vermieden, wenn man die oben erwähnte alkoholische Oxalsäurelösung durch folgende Flüssigkeit ersetzt. Man neutralisirt 2 Vol. 40procentiger Essigsäure mit Ammoniak, fügt 1 Vol. Ammoniak, 1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aldehyd von 75 Proc. hinzu. Im Verlauf der Elektrolyse bildet sich auf der Anode eine Schicht von Ammoniumjodat, wodurch der Widerstand erhöht wird. Dieselbe lässt sich leicht durch Eintauchen der Anode in heisses Wasser entfernen. Sobald freies Jod in der Lösung auftritt, hebt man die Flüssigkeit vorsichtig ab und ersetzt sie durch frische Lösung, filtrirt aber vor Ende der Operation die herausgenommene Flüssigkeit durch den Tiegel und lässt den Strom wieder einwirken, um etwa abgeheberte Theilchen von Silber oder von Silbersalz nicht zu verlieren. Die Operation verlangt also Beaufsichtigung, und wenn sie auch genaue Resultate liefert, so ist sie doch nicht so einfach wie die Analyse von Chlor- und Bromsilber.

Berechnung des Chlorsilbers in einem Gemenge mit Bromsilber. Es sei x das Gewicht des Chlorsilbers, y das des Bromsilbers, $P = x + y$, und p das Gesammtgewicht des reducirten Silbers. Aus den Moleculargewichten ergiebt sich:

$$\overset{\text{AgCl}}{143{,}3} : \overset{\text{Ag}}{107{,}12} = x : x_1,$$

woraus

$$x_1 = 0{,}7528\,x;$$

$$\overset{\text{AgBr}}{186{,}48} : \overset{\text{Ag}}{107{,}12} = y : y_1,$$

woraus

$$y_1 = 0{,}5744\,y.$$

Es bestehen also die beiden Gleichungen:

$$0{,}7528\,x + 0{,}5744\,y = p,$$
$$x + y = P,$$

aus welchen sich ergiebt:

$$x = \frac{p - 0{,}5744\,P}{0{,}1784}\ \text{g AgCl}.$$

Quantitative Trennung des Broms von Chlor mittelst Ammoniumpersulfat.

Nach R. Engel[1]) fügt man zu der Lösung von 1 bis 2 g des Gemenges der Alkalihalogene in 150 bis 200 ccm Wasser 3 bis 5 g Ammoniumpersulfat, erhitzt auf 70 bis 80° und treibt das in Freiheit gesetzte Brom durch einen Luftstrom in eine vorgelegte verdünnte Lösung von schwefliger Säure. Die Trennung ist quantitativ und dauert etwa eine Stunde. Da bei der Zersetzung des Ammoniumpersulfats durch die Wärme Spuren von Ozon gebildet werden, welche aus Jodkalium Jod ausscheiden würden, so kann das übergehende Brom nicht in Jodkaliumlösung aufgefangen werden. In der Vorlage befindet sich das Brom schliesslich in Form von Bromwasserstoff, eventuell auch in freiem Zustande. Man erwärmt die Flüssigkeit der Vorlage mit einer Mischung von Natronlauge und Wasserstoffsuperoxyd und führt dadurch entweder überschüssige schweflige Säure in Schwefelsäure oder noch freies Brom in Bromid über. Nach Zerstörung des überschüssigen Wasserstoffsuperoxyds kann man das Brom in der mit Salpetersäure neutralisirten Lösung titriren oder in der schwach angesäuerten Lösung gewichtsanalytisch bestimmen (S. 384). Die Lösung des Broms in schwefliger Säure kann auch direct mit Salpetersäure versetzt und mit Silbernitrat gefällt werden.

Das bei der Behandlung nicht angegriffene Chlorid wird im Rückstande von der Destillation bestimmt.

Ammoniumpersulfat eignet sich auch zur Abscheidung des Jods aus einem Gemenge von Jodid, Bromid und Chlorid. Behandelt man ein solches Gemenge, unter Zusatz von Natriumacetat, mit Ammoniumpersulfat bei gewöhnlicher Temperatur, so wird alles Jod in Freiheit gesetzt, ohne dass Bromid oder Chlorid zersetzt wird. In diesem Falle muss jedoch das Jod durch Schütteln mit Schwefelkohlenstoff gelöst und in dieser Lösung durch Thiosulfat titrirt werden.

Maassanalytische Bestimmung von Jod neben Brom und Chlor. Die S. 397 beschriebene Titration des Jods mit Permanganat in alkalischer Lösung kann, wie daselbst erwähnt, auch neben Brom- und Jodmetall ausgeführt werden. Mac Culloch[2]) hatte zuerst gezeigt, dass die Reaction zwischen Jodid und Permanganat nicht ganz genau nach der S. 397 angegebenen Gleichung verläuft, weil der Manganniederschlag etwas weniger Sauerstoff enthält, als der Formel MnO_2 entspricht. M. Gröger[3]) bestätigte dieses und gründet deshalb die Bestimmung des Jods nicht auf die Titration des überschüssigen Permanganats, sondern auf die Titration der gebildeten Jodsäure, in welche das Jod des Jodids durch die Oxydation quantitativ übergeführt

[1]) Compt. rend. 118, 1263 (1894). — [2]) Chem. News 57, 45 (1888). — [3]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1894, S. 52.

wird. Zur Bestimmung des Jods neben Brom und Chlor verfährt man wie folgt.

Man löst das Gemisch der Halogenalkalien in Wasser zu einem bestimmten Volumen auf, erhitzt einen aliquoten Theil der Lösung, welcher höchstens 0,05 g Jod enthält, in einem Kölbchen auf dem kochenden Wasserbade und tropft von einer 4 procentigen Kaliumpermanganatlösung so lange zu, bis die heisse Lösung eine bleibende starke Röthung zeigt. Darauf zerstört man das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen Alkohol, lässt den Niederschlag sich absetzen und filtrirt durch ein dichtes Filter. Enthält die Probe nicht mehr als die angegebene Menge Jod, so erhält man einen so geringen Manganniederschlag, dass derselbe durch vier- bis fünfmaliges Waschen mit heissem Wasser leicht ausgewaschen werden kann.

Zu dem vollständig erkalteten Filtrate fügt man 0,5 g jodatfreies Jodkalium, säuert mit Salzsäure an und misst das ausgeschiedene Jod (nach Bd. I, S. 389) mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat (24,646 g krystallisirtes Salz im Liter).

Nach dem Schema:

$$KJO_3 + 5KJ + 6HCl = 6KCl + 3H_2O + 6J$$

beträgt die im Jodat enthaltene Jodmenge ein Sechstel des ausgeschiedenen Jods. 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat entspricht daher $\frac{0,01259}{6} = 0,0021$ g Jod, welches in der titrirten Lösung als Jodid enthalten war.

Enthält das Salzgemisch ausser den Halogenverbindungen der Alkalien noch die des Ammoniums, so setzt das frei werdende Alkali (s. die Reactionsgleichung S. 397) Ammoniak in Freiheit, welches bei der Oxydation in Kaliumnitrit umgewandelt wird. Letzteres würde aus dem zugesetzten Jodkalium beim Ansäuern Jod abscheiden, wodurch der Jodgehalt zu hoch gefunden würde. Die Ammoniumsalze müssen daher vor der Oxydation in Alkalisalze umgewandelt werden, dadurch, dass man die Probe in einem Kölbchen auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Kalilauge kocht, bis kein Ammoniak mehr entweicht.

Setzt man zu wenig Kalilauge zu, so würde die Lösung durch Dissociation der Ammoniumsalze sauer, was zur Folge hätte, dass beim Zusatz des Permanganats sich Joddämpfe entwickeln. Anderseits muss ein zu grosser Ueberschuss an Alkali vermieden werden, weil in stark alkalischer Lösung die Reduction des Permanganats unvollständig ist, wie man an der Grünfärbung der Lösung erkennt. Derselbe würde also einen grösseren Zusatz an Permanganat bedingen, wodurch bei der Reduction mit Alkohol der auszuwaschende Manganniederschlag vermehrt würde. Man regelt den Alkalizusatz daher so, dass die Lösung nach dem Kochen noch deutlich alkalisch ist, lässt dann rasch so viel

Permanganat zufliessen, dass die Flüssigkeit nicht mehr grün, sondern violett erscheint, erwärmt noch fünf Minuten lang und zerstört den Permanganatüberschuss durch Alkohol, wonach man, wie oben beschrieben, weiter verfährt. Dass die Kalilauge frei von Nitrit sein muss versteht sich von selbst.

Um mittelst dieser Methode den Jodgehalt des käuflichen, häufig Chlor, Brom und Cyan enthaltenden Jods zu ermitteln, löst man das Jod zunächst in Natronlauge auf, wobei sich Jodid und Jodat bildet:

$$3\,J_2 + 6\,NaOH = 5\,NaJ + NaJO_3 + 3\,H_2O.$$

Man bringt 0,5 oder 1 g Jod zu 0,5 bis 1 g reinem, in wenig Wasser gelöstem Natriumhydroxyd, verdünnt nach erfolgter Lösung auf 250 ccm und verfährt mit 25 ccm der Lösung behufs Oxydation etc., wie oben beschrieben wurde. Bestimmt man auf diese Weise den wirklichen Jodgehalt eines Handelsproductes und titrirt man eine Probe des letzteren nach dem Auflösen in Jodkalium direct mit Thiosulfat, so wird man, falls das Product chlorhaltig ist, bei der directen Titration ein höheres, also falsches Resultat finden.

Specielle Methoden.

Analyse des Chlorschwefels. Die beständigste Verbindung des Chlors mit Schwefel, S_2Cl_2, welche theoretisch 47,50 Proc. S und 52,49 Proc. Cl enthält, kann erhebliche Mengen von Schwefel und Chlor auflösen, und die Zusammensetzung des Handelsproductes schwankt daher in weiten Grenzen. G. A. Le Roy [1]) empfiehlt folgendes Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung der beiden Bestandtheile.

Eine zweckmässig in der Kugelhahnpipette (Fig. 65, S. 296) abgewogene Menge Chlorschwefel lässt man in ein gemessenes Volumen titrirter Natronlauge einlaufen. Bei der dadurch stattfindenden Zersetzung des Chlorschwefels wird das Chlor in Form von Chlornatrium gebunden, während der Schwefel zum Theil in verschiedenen Verbindungsformen (als Natriumsulfid, -sulfit, -thiosulfat, -sulfat) in Lösung geht, zum Theil als solcher abgeschieden wird [2]). Letzteren bringt man durch Erwärmen in Lösung. Alsdann oxydirt man die Lösung durch Wasserstoffsuperoxyd, so dass nun sämmtlicher Schwefel in Form von Natriumsulfat vorhanden ist, und zerstört das überschüssige Wasserstoffsuperoxyd durch Kochen. Titrirt man nun das überschüssige Natron mit Salpetersäure zurück und bestimmt in der so erhaltenen neutralen Lösung das Chlor maassanalytisch nach Mohr (S. 349), so hat man alle Daten zur Berechnung des Schwefels und des Chlors.

---

[1]) Monit. scient. [4] 4, 1115 (1890). — [2]) Mit Wasser zersetzt sich der Chlorschwefel nach der Gleichung: $2\,S_2Cl_2 + 2\,H_2O = 4\,HCl + SO_2 + 3\,S$.

Es ist für die Rechnung bequem, die Stärke der Natronlauge so zu nehmen, dass 1 ccm derselben 0,01 g Schwefel in Form von Schwefelsäure bindet. Zu dem Ende muss die Lauge 19,36 g Na_2O (= 10 g S) im Liter enthalten, denn:

$$\overset{S}{31,83} : \overset{Na_2O}{61,64} = 10 : x; \; x = 19,36.$$

Die auf die Natronlauge eingestellte Salpetersäure muss 39,30 g HNO_3 im Liter enthalten.

Gesetzt nun, man hat a ccm Natronlauge angewandt und b ccm Salpetersäure zum Zurücktitriren verbraucht, so sind (a — b) ccm Natronlauge durch die Schwefelsäure und Salzsäure gebunden. Man hat zunächst zu berechnen, wie viel Cubikcentimeter Lauge von der Salzsäure gebunden sind. Beträgt die gefundene Menge Chlor c Gramm, so verhält sich:

$$\overset{Cl}{35,18} : \overset{Na_2O}{\frac{61,64}{2}} = c : x, \text{ woraus } x = 0,8761\,c \text{ Gramm } Na_2O.$$

Dieses Gewicht Na_2O ist in Cubikcentimeter Lauge umzurechnen:

$$\overset{g\,Na_2O}{0,01936} : \overset{ccm}{1} = 0,8761\,c : x, \text{ woraus } x = 45,25\,c,$$

d. h. durch Multiplication des Gewichtes Chlor mit 45,25 erhält man die abzuziehenden Cubikcentimeter Natronlauge; somit wurden an Schwefelsäure gebunden: (a — b — 45,25 c) ccm Lauge, und da 1 ccm Lauge = 0,01 g Schwefel, so enthält die titrirte Menge Chlorschwefel (a — b — 45,25 c) 0,01 g Schwefel.

Directe Bestimmung von Jod und Brom in Mineralwassern.

Zur Bestimmung äusserst geringer Mengen von Jod und Brom neben viel Chlor benutzt J. v. Weszelszky [1]) folgende Eigenschaften der Haloide. Jodid wird in saurer Lösung durch Chlorwasser zu Jodat oxydirt, welches also in Lösung bleibt und nach Entfernung des überschüssigen Chlors in der Weise bestimmt werden kann, dass man Jodkalium hinzufügt und das ausgeschiedene Jod titrirt (L. W. Winkler).

Ist neben Jodid auch Bromid vorhanden, so wird das Brom durch das Chlor ausgeschieden, und kann, wenn man den Destillirapparat benutzt, in Alkalilauge aufgefangen werden, in welcher es sofort durch das mitübergehende überschüssige Chlor zu Bromat oxydirt wird:

$$Br + 6\,KOH + 5\,Cl = KBrO_3 + 5\,KCl + 3\,H_2O$$

oder

$$KBr + 6\,KOH + 3\,Cl_2 = KBrO_3 + 6\,KCl + 3\,H_2O.$$

Das so gebildete Bromat wird ebenfalls auf Zusatz von Jodkalium in der angesäuerten Lösung durch das ausgeschiedene Jod gemessen

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 39, 81 (1900).

(S. 386). Bei dem Ueberdestilliren des Broms wird gleichzeitig das überschüssige Chlor von der vorgelegten Lauge absorbirt und oxydirt. Es wurde aber festgestellt, dass die beim Ansäuern frei werdende Chlorsäure in der Verdünnung und bei gewöhnlicher Temperatur kein Jodkalium zersetzt.

1. Die Bestimmung des Broms neben Chlor, in Abwesenheit von Jod, geschieht demnach in folgender Weise. Man giebt zu der Lösung des Salzgemisches etwa 1 g Kaliumcarbonat und die entsprechende Menge Chlorwasser, kocht die Lösung vorsichtig über freier Flamme bis zum Eintrocknen [1]), löst den abgekühlten Rückstand in 100 bis 150 ccm Wasser und titrirt, nachdem man etwas Jodkalium hinzugefügt und angesäuert hat, das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat. 6 At. J entsprechen nach dem Schema (S. 386) 1 At. Br. Demnach zeigt 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat (= 0,01259 g Jod) $\frac{0,007936}{6} = 0,001323$ g Brom an (H = 1).

Was die zuzusetzende Menge Chlorwasser betrifft, so wird man einen zu grossen Ueberschuss vermeiden, um nicht unnöthig viel Kaliumchlorat zu bilden. Nimmt man den Gehalt des bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Chlorwassers zu 0,7 Proc. Cl an, so würde 1 ccm (= 0,007 g Cl) genügen, um 0,0026 g Br zu oxydiren. Da aber noch andere chlorverbrauchende Substanzen zugegen sein können, auch der Gehalt des Chlorwassers geringer sein kann, so setzt man auf alle Fälle das zwei- oder dreifache des der vermutheten Brommenge entsprechenden Volumens Chlorwasser hinzu. Man braucht mit dem Zusatz nicht zu ängstlich zu sein, da v. Weszelszky's Versuche mit der fünf- bis zehnfachen Menge des theoretisch erforderlichen Chlors richtige Resultate ergaben.

2. Ist in der Lösung Jod neben Brom enthalten, so setzt man, wie oben ausgeführt, das Chlorwasser zur sauren Lösung, um das Jod zu oxydiren und das Brom auszutreiben. v. Weszelszky benutzt hierzu den in Bd. I, S. 388, Fig. 25 abgebildeten Apparat mit der aus Fig. 72 ersichtlichen Abänderung. Der Destillirkolben enthält 200 bis 250 ccm, so dass eine grössere Menge von Salz, welche auf Spuren von Bromid und Jodid untersucht werden soll, eingefüllt werden kann. Kautschukverbindungen sind vermieden, indem das Ableitungsrohr an den eingeschliffenen Aufsatz des Kolbens angeschmolzen ist. Auch die bis fast auf den Boden des Kolbens herabgehende Hahnröhre ist in den Aufsatz eingeschmolzen. Die Retorte wird mit einer Lösung von

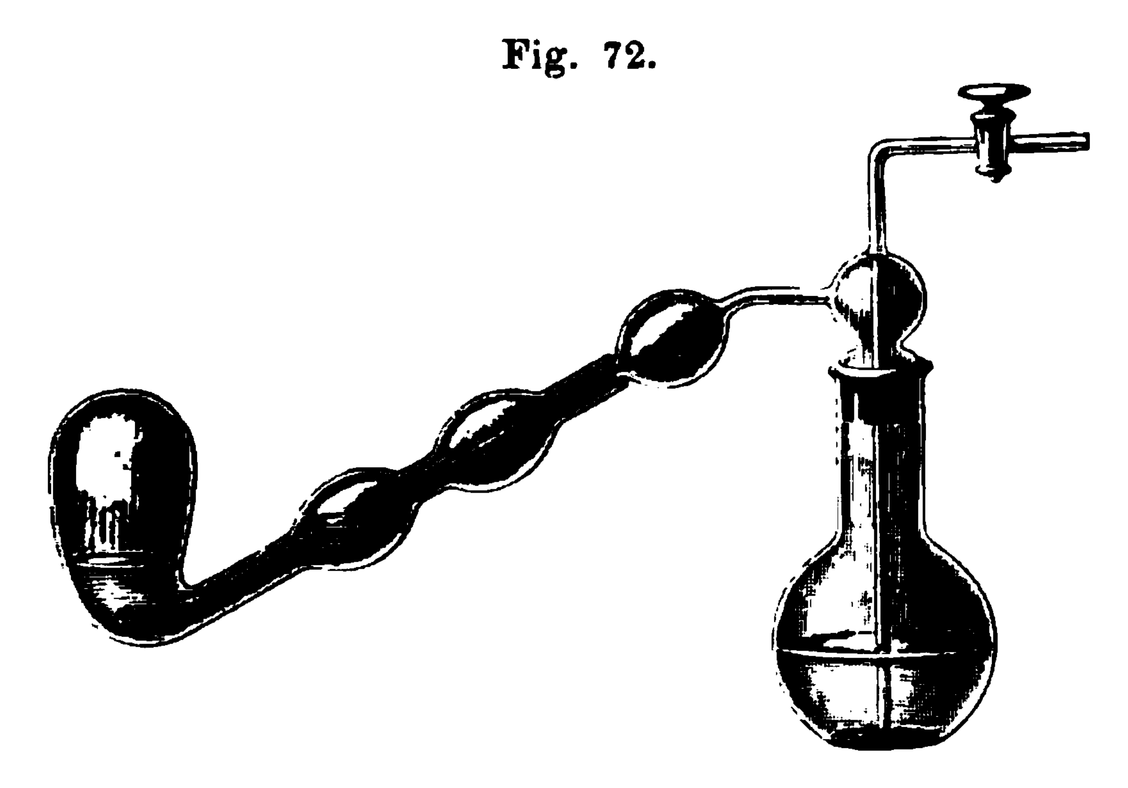
---

[1]) Durch besondere Versuche wurde festgestellt, dass das Verdampfen zur Trockne nöthig ist, um Hypochlorit vollständig in Chlorat zu verwandeln.

Kaliumhydroxyd in so viel Wasser beschickt, dass der Bauch der Retorte gerade abgesperrt ist.

Nachdem man die Salzlösung eingefüllt und angesäuert hat, fügt man Chlorwasser in genügender Menge hinzu, um das Jod und Brom zu oxydiren (letzteres in der Vorlage), erwärmt den Kolbeninhalt zum Kochen und beginnt, wenn der grösste Theil des Chlors und Broms übergegangen ist, mit dem Einleiten von Kohlendioxyd durch die Hahnröhre. Die Destillation und das Einleiten von Kohlendioxyd wird

Fig. 72.



fortgesetzt, bis auch etwas Wasser abdestillirt und die Lauge vollständig in Carbonat verwandelt ist, was man am Durchgehen der Gasblasen erkennt. Schliesslich zieht man das Ableitungsrohr aus der Retorte heraus und taucht den von der Lauge benetzten Theil in etwas Wasser; unterbricht man nun den Kohlendioxydstrom, so steigt das Wasser, infolge der Abkühlung des Kolbens, in dem Rohre auf und kann durch erneute Gaszufuhr wieder ausgetrieben werden, wodurch eine Spülung des Rohres bewirkt wird.

Das Waschwasser wird mit dem Inhalte der Retorte vereinigt, das Ganze zur Trockne verdampft und das Brom, wie unter 1. beschrieben, bestimmt.

Der erkaltete Inhalt des Kolbens wird mit Jodkalium versetzt und das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat titrirt. Nach dem Schema:

$$KJO_3 + 5\,KJ + 6\,HCl = 6\,KCl + 6\,J + 3\,H_2O$$

entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat ($= 0{,}01259$ g J) $\frac{0{,}01259}{6} = 0{,}0021$ g Jod, welches als Jodat, also in der untersuchten Salzmischung als Jodid, vorhanden war.

Hinsichtlich der Anwendung dieser Methode auf die Analyse der Mineralwasser ist zu beachten, dass etwa vorhandenes Eisenoxydul durch die Chlorbehandlung zu Chlorid oxydirt wird, welches seinerseits aus Jodkalium Jod ausscheidet. Ein Gehalt an Nitrit wirkt

nicht störend; Arsen müsste vorher durch Schwefelwasserstoff entfernt werden. Man kocht einige Liter des zu prüfenden Wassers auf Zusatz von wenig Kaliumcarbonat bis auf 50 bis 100 ccm ein, wodurch das Eisen abgeschieden wird, filtrirt direct in den Destillirkolben und verfährt wie angegeben.

Jodate.

Qualitativer Nachweis. Concentrirte Schwefelsäure scheidet in Abwesenheit reducirender Substanzen selbst beim Erhitzen kein Jod aus (Unterschied von Jodiden; Bromate werden unter Ausscheidung von Brom zersetzt). Fügt man jedoch einige Tropfen Eisenvitriollösung hinzu, so wird ein Theil der Jodsäure zu Jodwasserstoff reducirt:

$$HJO_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 = HJ + 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 3\,H_2O,$$

welcher sowohl durch die concentrirte Schwefelsäure (S. 391) als auch durch die unzersetzte Jodsäure (s. weiter unten), unter Jodausscheidung zersetzt wird.

Verdünnte Schwefelsäure bringt in Jodatlösung keine Jodausscheidung hervor; fügt man jedoch etwas Jodkalium hinzu, so wird Jod frei, welches in concentrirter Lösung sich als solches ausscheidet, in kleinerer Menge an der Gelbfärbung des Jodkaliums, sicherer aber durch Zusatz von Stärkelösung erkannt wird:

$$HJO_3 + 5\,HJ = 6\,J + 3\,H_2O.$$

Von dieser Reaction wird in der Jodometrie sowohl zu qualitativen wie zu quantitativen Zwecken häufig Gebrauch gemacht. Das Jodkalium nämlich, welches z. B. zur Erkennung und Bestimmung von salpetriger Säure oder zum Auffangen von überdestillirtem Chlor benutzt wird, muss vollständig frei von Jodat sein, weil dasselbe sonst in angesäuerter Lösung Jod ausscheidet, wodurch die Bestimmungen falsch werden. Daher wird die Jodkaliumlösung stets durch Ansäuern unter Zusatz von Stärkelösung geprüft. Ueber die Benutzung des Kaliumjodats bezw. Bijodats zu Titerstellungen, welche auf derselben Reaction beruht, vergl. Bd. I, S. 392.

Die Jodausscheidung aus Jodaten durch Reductionsmittel beruht allgemein, wie diejenige durch Eisenoxydulsalz (s. oben), auf der theilweisen Reduction der Jodsäure zu Jodwasserstoff, welcher sich sofort mit der noch unzersetzten Jodsäure nach vorstehendem Schema umsetzt. Schweflige Säure muss mit Vorsicht hinzugefügt werden, weil ein Ueberschuss das ausgeschiedene Jod in Jodwasserstoff überführt. Um z. B. die aus einem Jodgehalte des Chilisalpeters stammende Jodsäure in der gewöhnlichen Salpetersäure nachzuweisen, schüttelt man die auf das dreifache Volumen verdünnte Säure mit Schwefelkohlenstoff unter Zusatz von nur einem Tropfen schwefliger Säure. Schwefelwasserstoff reducirt die Jodate unter Ausscheidung von Jod und

Schwefel. Das Jod löst sich in der entstehenden Jodwasserstoffsäure auf und wird durch einen Ueberschuss des Reagens unter Entfärbung der Flüssigkeit und vermehrter Schwefelausscheidung vollständig in Jodwasserstoffsäure übergeführt. Durch Kochen mit Zinkstaub werden die Jodate in neutraler Lösung zu Jodiden reducirt. Silbernitrat erzeugt in Jodatlösungen einen weissen Niederschlag von Silberjodat, sehr schwer löslich in verdünnter Salpetersäure, in Ammoniak leicht löslich. Aus der Lösung in Ammoniak fällt auf Zusatz von schwefliger Säure Jodsilber aus:

$$AgJO_3 + 3H_2SO_3 + 6NH_3 = AgJ + 3(NH_4)_2SO_4.$$

Jodate werden durch Kochen mit einer heiss gesättigten Lösung von Oxalsäure unter Abgabe des gesammten Jods zersetzt [1]).

Unterwirft man Bromate oder Chlorate derselben Behandlung, so bleibt ein Theil des Broms bezw. des Chlors in Form von Bromid bezw. Chlorid gebunden in Lösung. Behandelt man ein Gemisch von Chlorat, Bromat und Jodat in der erwähnten Weise, so entweicht zuerst das Chlor, und die anderen Salze werden nicht angegriffen, bevor die Zersetzung des Chlorats vollständig ist. Nachdem das freie Chlor durch die Wasserdämpfe ausgetrieben ist, erscheinen auf erneuten Zusatz von Oxalsäure die Bromdämpfe, und erst wenn das Bromat zersetzt und die Bromdämpfe ausgetrieben sind, beginnt, nachdem man noch mehr Oxalsäure hinzugefügt hat, die Zersetzung des Jodats. Die Reaction verläuft in der angegebenen Weise, gleichgültig, in welchem Mischungsverhältnisse sich die Salze befinden.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Jodate.

Man kocht die neutrale Lösung des Jodats etwa eine Stunde lang mit überschüssigem Zinkstaub, filtrirt das Zinkhydroxyd ab, wäscht dasselbe mit heissem Wasser aus und bestimmt das im Filtrat als Jodid enthaltene Jod nach S. 395.

Maassanalytische Bestimmung der Jodate.

Man fügt zur Lösung des Jodats 10 procentige Jodkaliumlösung in solcher Menge, dass beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure alles Jod gelöst bleibt, und titrirt letzteres mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfatlösung nach S. 400. Nach dem Schema S. 420 stammt der sechste Theil des ausgeschiedenen Jods aus dem Jodat.

[1]) A. Guyard, Bull. soc. chim. Paris [2] 31, 299 (1879).

Fluor.

Qualitativer Nachweis.

Die Gegenwart von Fluor erkennt man leicht an der glasätzenden Wirkung des Fluorwasserstoffs; man mengt die Substanz in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure und bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, dessen convexe Seite mit einem dünnen Wachsüberzuge versehen ist, in welchen man, ohne das Glas zu verletzen, Schriftzüge eingeritzt hat. Während man den Boden des Tiegels schwach erwärmt, kühlt man das Uhrglas mit Wasser und lässt einige Zeit einwirken. Verlangt das Erhitzen beim Nachweis von Spuren von Fluor längere Zeit, so kühlt man das Uhrglas nach J. Brand [1]) durch aufgelegte Stückchen Eis und lässt das Wasser durch einen als Heber dienenden Baumwollendocht ablaufen. Nach Entfernung der Wachsschicht erscheinen alsdann die Schriftzüge. Handelt es sich um Entdeckung von Spuren von Fluor, so empfiehlt es sich, durch einen mit der Schwefelsäure allein angestellten Versuch festzustellen, dass letztere keine Fluorwasserstoffsäure enthält.

Bei dem vorigen Versuche wird vorausgesetzt, dass die Substanz durch Schwefelsäure zersetzbar ist. Die Probe ist also immer anwendbar, wenn man Niederschläge, in denen das Fluor aus grösseren Flüssigkeitsmengen concentrirt wurde, auf Fluor untersuchen will. Der Versuch setzt ferner voraus, dass die Substanz keine Kieselsäure enthält, weil sich alsdann Fluorsilicium bildet, welches das Glas nicht angreift:

$$SiO_2 + 4\,HF = SiFl_4 + 2\,H_2O.$$

Ist Kieselsäure zugegen, so erhitzt man die Substanz im Reagensglase mit concentrirter Schwefelsäure und hält einen am Glasstabe hängenden Wassertropfen in die Mündung des Rohres. Bei der Zersetzung des Fluorsiliciums mit Wasser bildet sich Kieselfluorwasserstoffsäure, und Kieselsäure scheidet sich gallertartig aus:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + Si(OH)_4.$$

---

[1]) Zeitschr. f. d. ges. Brauwesen 18, 317 (1895).

Die Kieselsäure erscheint als milchige Trübung im Wasser, und bei Anwesenheit grösserer Mengen von Fluor erstarrt der ganze Wassertropfen.

Diese Reaction wird häufig zum Nachweis des Fluors benutzt, indem man die Substanz, wenn sie keine Kieselsäure enthält, mit sehr feinem Quarzpulver oder mit gefällter Kieselsäure innigst mengt und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt. Auf diese Weise lassen sich äusserst geringe Mengen von Fluor erkennen, wenn man folgendermaassen verfährt. Man erhitzt das Gemisch in einem Kölbchen, dessen Kork mit einer bis fast auf den Boden herabreichenden Röhre sowie mit einer dicht unter dem Kork mündenden Ableitungsröhre versehen ist. Letztere trägt ein kleines U-Rohr, dessen Krümmung durch einige Tropfen Wasser abgesperrt wird. Saugt man nun vollständig getrocknete Luft während des Erhitzens durch den Apparat, so erkennt man einen Fluorgehalt an der Trübung des Wassers im U-Rohre. Bor darf bei diesem Versuche nicht zugegen sein.

Erhitzt man Fluoride mit Boraten bezw. mit Borsäure in Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure, so verflüchtigt sich Borfluorid, BF_3, ähnlich wie sich mit Kieselsäure Siliciumfluorid verflüchtigt. Das Borfluorid ist ohne Einwirkung auf Glas, in Wasser ist das Gas leicht löslich und zersetzt sich damit unter Bildung von Borfluorwasserstoffsäure und Borsäure. Ist eine hinreichende Menge von Wasser vorhanden, so bleibt die Borsäure gelöst, während sonst Ausscheidung derselben eintritt. Hierauf gründet J. A. Reich [1]) den Nachweis kleinster Mengen von Fluor in Boraten, welche durch Schwefelsäure zerlegbar sind. Man übergiesst die Substanz in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure, bedeckt den Tiegel mit einem Uhrglase, an dessen tiefster Stelle man einen Wassertropfen ziemlich gleichmässig ausbreitet, und erwärmt mässig. Infolge der Zersetzung des Borfluorids bildet sich an den Rändern des Tropfens ein weisses, rasch zunehmendes Häutchen von Borsäure. Durch Zutropfen von Wasser löst sich das Häutchen, während Kieselsäure, von Siliciumfluorid herrührend, ungelöst bleiben würde. Durch Verdampfen des Tropfens und Prüfen des Rückstandes in der Flamme am Platindraht lässt sich die Borsäure noch genauer erkennen. Häufig zeigt sich auch das Glas nach dem Abtrocknen schwach geätzt.

Lässt sich die Substanz durch Schwefelsäure nicht, wohl aber durch schmelzendes Kaliumhydrosulfat zersetzen, so erhitzt man sie, mit letzterem Salze gemischt, in einer an einem Ende geschlossenen, schwer schmelzbaren Röhre, mit deren Kork das U förmige Absorptionsrohr (s. oben) direct verbunden ist. Zu dem Gemisch fügt man etwas Marmor, um das Fluorsilicium durch Kohlendioxyd auszutreiben.

Silicate, welche auch auf diese Weise nicht aufgeschlossen werden,

---

[1]) Chem.-Ztg. 20, 985 (1896).

schmelzt man mit 4 Thln. Kalium-Natriumcarbonat zusammen und verfährt nach Bd. I, S. 603.

Von den Fällungen des Fluors ist die in Form von Fluorcalcium die wichtigste, weil sie dazu dient, das Fluor aus Lösungen, z. B. nach der Aufschliessung mit Alkalicarbonat, in die zur Anstellung der charakteristischen Reactionen (Glasätzung etc.) nöthige feste Form zu bringen. In den wässerigen Lösungen der Fluormetalle bringt Chlorcalcium einen gelatinösen, anfangs vollkommen durchscheinenden Niederschlag von Fluorcalcium hervor; Zusatz von Ammoniak und gelindes Erwärmen befördern die Abscheidung desselben. Das Fluorcalcium ist fast unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Essigsäure, löslicher in Chlorwasserstoff und Salpetersäure. Da der Niederschlag auch in Ammoniumsalzen löslich ist, so dürfen die Lösungen alkalischer Schmelzen (Bd. I, S. 603) nur ganz schwach mit Salzsäure angesäuert werden, damit beim nachherigen Zusatz von Ammoniak nicht zu viel Chlorammonium gebildet wird.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Fluors.

Als Fluorcalcium. Der Niederschlag wird in selteneren Fällen sofort rein in wägbarer Form erhalten; in den meisten Fällen ist derselbe mit Calciumcarbonat gemischt, welches durch Auflösen in Essigsäure entfernt wird. Liegt ein in Wasser lösliches, neutrales Fluorid vor, so versetzt man die Lösung in einer Platinschale mit Chlorcalcium in geringem Ueberschuss, erhitzt zum Kochen und wäscht das Fluorcalcium nach dem Absetzen durch Decantation mit siedendem Wasser aus. Der auf dem Filter vollkommen ausgewaschene Niederschlag wird getrocknet, unter getrennter Veraschung des Filters geglüht und gewogen. Da das gefällte Fluorcalcium nicht absolut unlöslich ist in Wasser, so soll man das Waschen nicht länger fortsetzen, als gerade nöthig ist. Auch das Glühen darf nur bei mässiger Rothgluth erfolgen, weil bei zu heftigem Glühen an feuchter Luft ein Theil Fluorwasserstoff entweicht. Befürchtet man, dass aus diesem Grunde ein Verlust stattgefunden hat, so glüht man von neuem auf vorherigen Zusatz von etwas reiner Fluorwasserstoffsäure.

Freie Fluorwasserstoffsäure oder eine sauer reagirende Lösung eines Fluorids versetzt man in der Platinschale mit Natriumcarbonat bis zur alkalischen Reaction. Eine solche Lösung erhält man auch, wenn die Substanz durch Schmelzen mit Alkalicarbonat aufgeschlossen wurde. Fügt man jetzt überschüssiges Chlorcalcium hinzu und erhitzt zum Kochen, so fällt ein aus Calciumcarbonat und Calciumfluorid bestehender Niederschlag aus, welchen man nach dem Absetzen, wie vorhin, durch Decantiren auswäscht und in einer Platinschale schwach glüht, um ihn nachher filtrirbar zu machen. Die erkaltete Masse übergiesst man mit überschüssiger Essigsäure, verdampft zur Trockne und

erhitzt, bis der Geruch nach Essigsäure ganz verschwunden ist. Darauf wäscht man das Calciumacetat mit heissem Wasser aus und behandelt das rückständige Fluorcalcium wie angegeben.

Durch die leicht auszuführende Umwandlung des gewogenen Fluorcalciums in Calciumsulfat hat man eine Controle für die Bestimmung. Zu dem Zwecke fügt man etwas concentrirte Schwefelsäure hinzu, verjagt den Ueberschuss derselben durch Erhitzen und steigert die Temperatur zuletzt bis zur Rothgluth.

Wie die Fluorbestimmung in durch Alkalicarbonat aufzuschliessenden Substanzen — auch bei Gegenwart von Calciumfluorid — ausgeführt wird, wurde Bd. I, S. 614 erörtert. Das Verfahren ist auf alle fluorhaltigen Silicate anwendbar, gleichgültig, ob dieselben durch Schwefelsäure zersetzbar sind oder nicht.

Als Kieselfluorkalium nach Ad. Carnot[1]). Diese Methode beruht, wie diejenigen von Wöhler und R. Fresenius[2]), auf der Austreibung des Fluors in Form von Fluorsilicium, unterscheidet sich aber von diesen durch die Art der Bestimmung des Fluors. Während Wöhler den Fluorgehalt aus dem Gewichtsverluste berechnet, welchen die mit Kieselsäure und Schwefelsäure erhitzte Substanz durch das Entweichen von Fluorsilicium erleidet, und Fresenius die Gewichtszunahme von Absorptionsröhren ermittelt, in welchen das Fluorsilicium durch Wasser zersetzt wird, fängt Carnot das Fluorsilicium in einer Lösung von Fluorkalium auf und wägt das ausgeschiedene Kieselfluorkalium. Die Anwendbarkeit der drei Methoden erstreckt sich nur auf Fluoride, welche durch Schwefelsäure zerlegt werden. Die Wöhler'sche Methode schliesst die Anwesenheit von Carbonaten, Chloriden und ähnlichen flüchtigen Verbindungen aus. Die Methode von Fresenius, welche sehr genaue Resultate giebt, falls es sich nicht um sehr kleine Mengen von Fluor handelt, verlangt einen complicirten Apparat und die genaue Einhaltung vieler Vorsichtsmaassregeln. Carbonate dürfen ebenfalls nicht zugegen sein.

Bei der Carnot'schen Methode besteht der von Fresenius übernommene Zersetzungsapparat (Fig. 73 a. f. S.) aus dem Kolben *a* (etwa 150 ccm Inhalt), in welchem das Gemisch von Fluorid, Kieselsäure und Schwefelsäure erhitzt wird. Um die zur Zersetzung geeignete Temperatur von 150 bis 160° controliren zu können, stellt man den Kolben auf eine Platte von starkem Eisenblech, und neben denselben, in gleichem Abstande von der Mitte der Platte, einen gleich grossen Kolben *b*, welcher mit etwa 50 ccm concentrirter Schwefelsäure beschickt ist, in welche, durch einen lose aufliegenden Kork getragen, ein Thermometer eintaucht. Die Eisenplatte wird in der Mitte durch einen Brenner erhitzt.

---

[1]) Bull. Soc. chim. Paris [3] 9, 71 (1893). — [2]) Quant. Anal. I, S. 431 (1875).

Zum Austreiben des Fluorsiliciums wird Luft durch den Appara gesaugt, welche, da sie absolut trocken sein muss, durch einen be liebigen, gut wirkenden, mit concentrirter Schwefelsäure beschickter Waschapparat streicht. Um das Gemisch von Fluorsilicium und Luft

Fig. 73.

von etwa mitgerissenen Dämpfen oder Tröpfchen von Schwefelsäure zu befreien, giebt man dem mit einer Kugel *g* versehenen Austrittsrohre die gezeichnete oder eine ähnliche Form und kühlt die Kugel durch Einstellen in Wasser. Das Fluorsilicium wird im Gefässe *c* absorbirt; letzteres, welches etwa 80 ccm Inhalt hat, enthält 10 ccm Quecksilber und darüber 20 ccm einer neutralen, 20 procentigen Lösung von Fluorkalium (s. unten). Damit das Gas in kleinen Blasen in die Lösung eintritt, ist das Eintrittsrohr unterhalb des Stopfens durch Ausziehen verengt, und sein Ende, welches rechtwinkelig umgebogen und schwach ausgeweitet ist, mündet 3 bis 4 mm unterhalb der Quecksilberoberfläche (Fig. 74). Das Absorptionsgefäss steht unter Zwischenschaltung eines Hahnrohres in Verbindung mit einem Aspirator.

Fig. 74.





Ausführung der Zersetzung. Die Hauptbedingung bei allen Methoden, welche auf der Entwicklung von Fluorsilicium beruhen, ist absolute Trockenheit der Apparate, weil sonst die S. 422 erwähnte Zersetzung des Gases eintritt. Man stellt deshalb den Zersetzungskolben, sowie alle Glastheile, mit welchen das Gas vor seiner Absorption in Berührung kommt, ebenfalls die Kautschukstopfen

und die (möglichst kurz zu nehmenden) Schlauchstücke so lange in einen Trockenschrank, bis alle Theile vollkommen trocken sind. Ausserdem saugt man, nachdem der Apparat zusammengestellt ist, noch eine Zeit lang trockene Luft durch denselben.

Alsdann bringt man die Substanz in den Kolben *a*, und zwar in solcher Menge, dass der Fluorgehalt etwa 0,1 g nicht übersteigt, damit der Niederschlag von Kieselfluorkalium nicht zu voluminös wird. Andererseits muss so viel Substanz angewandt werden, dass ein deutlich sichtbarer Niederschlag im Absorptionsgefässe entsteht. Von Flussspath oder Kryolith würde man demnach etwa 0,2 g, von Mineralphosphaten, mit 2 bis 3 Proc. Fluor, etwa 2 g, und von Knochenasche (mit weniger als 0,2 Proc. F) 5 bis 6 g abwägen. Ist die Substanz reich an Kieselsäure, so kommt dieselbe in fein gepulvertem Zustande ohne Zusatz an letzterer zur Verwendung; im anderen Falle verreibt man sie innigst mit 2 g eines Gemenges von 5 Thln. feinst gepulvertem Quarz und 1 Thl. gefällter Kieselsäure (s. unten). Nachdem man 40 ccm reine concentrirte Schwefelsäure (s. unten) hinzugefügt hat, schliesst man sofort den Kolben, lässt das Rohr, welches die Luft zuführt, ein wenig in die Schwefelsäure eintauchen und regelt den Luftstrom derart, dass im Absorptionsgefässe *c* höchstens eine Gasblase in der Secunde aufsteigt.

Man beginnt nun mit der Erhitzung der Eisenplatte, steigert die Temperatur allmählich, bis das Thermometer in der Schwefelsäure ungefähr 160° zeigt, und sucht diese Temperatur während der ganzen Dauer der Operation beizubehalten. Sobald die Temperatur von etwa 100° erreicht ist, beginnt die Abscheidung des Kieselfluorkaliums, was man an der Trübung der Fluorkaliumlösung erkennt. Letztere muss die vorgeschriebene Concentration besitzen, damit alles Fluorsilicium gebunden wird. Die Fluorsiliciumblasen, welche im Zersetzungskolben am Flüssigkeitsrande an der Glaswand haften, bringt man durch gelindes Umschwenken des Kolbens zum Verschwinden, und die Zersetzung ist beendet, wenn keine neuen Gasblasen sich mehr zeigen. Man erhält dann die Operation bei etwas verstärktem Luftstrome noch eine halbe Stunde im Gange, worauf man sie unterbricht, indem man die Flamme ausdreht und den Aspirator abstellt.

Man wartet nun nicht, bis der weisse, anfangs kaum sichtbare Niederschlag von Kieselfluorkalium sich abgesetzt hat, sondern führt die Flüssigkeit sammt dem Niederschlage in einen Erlenmeyerkolben über, wäscht das Absorptionsgefäss und das Quecksilber mit destillirtem Wasser und zuletzt mit Alkohol (s. S. 429), und sorgt dafür, dass die gesammte Flüssigkeit das Volumen von 100 ccm nicht übersteigt. Nachdem man dieselbe mit dem gleichen Volumen 90 proc. Alkohol vermischt hat, lässt man das Ganze zwei bis drei Stunden stehen.

Weiterbehandlung des Kieselfluorkaliums. Die Flüssigkeit wird durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter de-

cantirt, der Niederschlag mit einigen Cubikcentimetern Alkohol (1 Vol. Alkohol und 1 Vol. Wasser) übergossen und unter Zurücklassung etwa mit abgegossener Quecksilbertropfen aufs Filter gebracht. Unter Anwendung der Saugpumpe setzt man das Waschen mit verdünntem Alkohol fort, bis das Filtrat auf Zusatz von Chlorcalcium keine Trübung mehr zeigt, was in der Regel nach Verbrauch von etwa 35 ccm Waschalkohol erreicht ist. Man trocknet bei 100° bis zur Gewichtsconstanz und hat bei der Berechnung des Fluors zu berücksichtigen, dass von den 6 Atomen Fluor in $K_2 Si Fl_6$ nur 4 Atome aus dem Fluorsilicium stammen, wonach man also die gesuchte Menge Fluor durch Multiplication des Gewichtes mit 0,3447 erhält.

Die Kleinheit dieses Factors ist günstig für die Bestimmung geringer Mengen Fluor.

Bemerkungen. Die zur Zersetzung dienende concentrirte Schwefelsäure muss frei sein von Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, von Chlorwasserstoffsäure und selbstredend von Fluor. Von allen diesen Verunreinigungen kann man die Säure reinigen, indem man sie bis zum Auftreten von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Das Austreiben von Spuren von Fluor gelingt noch besser durch Erhitzen der Säure auf Zusatz einer geringen Menge von gepulvertem Quarz.

Was die zuzusetzende Kieselsäure anlangt, so wäre gefällte Kieselsäure wegen ihrer energischen Wirkung dem Quarzpulver vorzuziehen. Da dieselbe aber in Berührung mit Schwefelsäure nur in dem Falle mit der Substanz gemischt bleibt, wenn ihre Menge gering ist, so wendet man das oben erwähnte Gemisch von 5 Thln. sehr fein gepulvertem Quarz und 1 Thl. gefällter Kieselsäure an. Zur Entfernung von etwa vorhandenen Spuren von Fluor und organischen Substanzen befeuchtet man das Gemisch mit verdünnter Schwefelsäure, erhitzt zur Trockne und darauf längere Zeit zum Glühen.

Die Lösung des Fluorkaliums muss vollkommen neutral reagiren, weil sonst die mit derselben in Berührung kommenden Glastheile angegriffen werden. Um aus dem fast immer sauer reagirenden Fluorkalium des Handels eine neutrale Lösung herzustellen, löst man in einer Platinschale 20 g des Salzes in 80 ccm Wasser, fügt tropfenweise reine Kalilauge bis zur Neutralität, und darauf einige Tropfen Alkohol bis zum Entstehen einer leichten Trübung hinzu. Nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat, filtrirt man die Lösung, welche nun zum Gebrauch fertig ist, falls sie kein Kieselfluorkalium enthält. Hiervon überzeugt man sich, indem man 10 ccm der Lösung, nach dem Verdünnen mit 40 ccm Wasser, mit 50 ccm Alkohol von 92 Proc. versetzt; diese Mischung darf auch nach mehrstündigem Stehen keinen Niederschlag zeigen. Hat sich indessen ein Niederschlag gebildet, so giebt es zwei Wege, die Lösung brauchbar zu machen: entweder man behandelt die ganze Lösung in derselben Weise wie die Probe, verdampft den

Alkohol und concentrirt die Lösung bis auf das ursprüngliche Volumen, oder man filtrirt den Niederschlag von Kieselfluorkalium ab, bestimmt dessen Menge (wie S. 427 angegeben) und zieht dieselbe bei der eigentlichen Fluorbestimmung in Rechnung.

Das sicherste Mittel, sich von der Reinheit der Reagentien zu überzeugen, besteht in der Anstellung eines blinden Versuches mit dem Kieselsäuregemisch, der Schwefelsäure und der Fluorkaliumlösung, wobei keine Trübung in letzterer Lösung entstehen darf.

Dass jeder Contact des Fluorsiliciums mit Feuchtigkeit verhindert werden muss, bis das Gas in die Fluorkaliumlösung eintritt, wurde bereits hervorgehoben.

Die Beschickung des Absorptionsgefässes ist daher auch in der Weise vorzunehmen, dass man das getrocknete Quecksilber in das trockene Gefäss bringt, alsdann den Stopfen mit dem Einleitungsrohre fest einsetzt und die Mündung des letzteren unter die Quecksilberoberfläche taucht; erst dann wird die Fluorkaliumlösung durch die zweite Oeffnung des Stopfens mittelst eines Trichters eingefüllt und die Verbindung mit dem Aspirator hergestellt. Um jede Berührung des Absorptionsgefässes und des Einleitungsrohres mit Flüssigkeit zu verhindern, kann man die betreffenden Glastheile mit einer Schicht von Schellack überziehen, wobei man folgendermaassen verfährt. Man bringt in das im Trockenschranke vorgewärmte Glas eine geringe Menge einer alkoholischen Schellacklösung, welche man durch Drehen des Glases sich über die ganze innere Glasfläche ausbreiten lässt. Nachdem der Alkohol durch schwaches Erwärmen verdunstet ist, erhitzt man stärker, bis der Schellack geschmolzen ist, wodurch eine gelbe, durchsichtige Schicht des Harzes gebildet wird, welche das Glas vollständig gegen Fluorwasserstoff schützt. Das Einleitungsrohr wird mittelst des Pinsels mit der Lösung überzogen und darauf erhitzt. Der Ueberzug ist haltbar genug, um mehrere Operationen auszuhalten. Das S. 427 erwähnte Auswaschen des Gefässes muss indess bei Anwendung dieses Firnisses nicht mit Alkohol, sondern nur mit Wasser geschehen.

Enthält die zu zersetzende Substanz Chloride (z. B. Apatit), so muss der aus denselben frei gemachte Chlorwasserstoff durch Absorptionsmittel zurückgehalten werden, weil sonst ein Theil des Fluorkaliums unter Freiwerden von Fluorwasserstoff zersetzt und somit die Glaswand und das Quecksilber angegriffen würden. Um dieses zu verhüten, schaltet man zwischen der Kugel *g* und dem Absorptionsgefässe eine U-Röhre ein, welche mit wasserfreiem Kupfersulfat imprägnirte Bimssteinkörner enthält.

Zur Herstellung derselben übergiesst man in einer Porcellanschale erbsengrosse, gewaschene Stückchen Bimsstein mit einer in der Siedehitze gesättigten Lösung von Kupfervitriol, trocknet ein und erhitzt über freier Flamme unter Umrühren, bis die blaue Farbe des Kupfervitriols in die weisse des wasserfreien Sulfats übergegangen ist. Da-

nach stellt man die Schale noch 12 Stunden lang in ein auf 220 bis 240° erhitztes Luftbad, um sicher alles Wasser auszutreiben, und füllt die Körner noch heiss in eine gut verschliessbare Flasche.

Eine Zersetzung des Fluorkaliums unter Freiwerden von Fluorwasserstoff kann auch durch schweflige Säure erfolgen; enthält nämlich die zu untersuchende Probe organische Substanzen, so wirken letztere auf die Schwefelsäure unter Bildung von schwefliger Säure ein. In diesem Falle muss noch ein U-Rohr mit vorher scharf geglühtem Calciumoxyd eingeschaltet werden, in welchem die schweflige Säure in Form von Calciumsulfit zurückgehalten wird; Fluorsilicium wirkt in der Kälte auf Calciumoxyd nicht ein.

Enthält das Gas aber gleichzeitig Chlorwasserstoff (s. oben), so kann das Calciumoxyd nicht dazu dienen, die beiden Verunreinigungen zurückzuhalten, weil bei der Bindung des Chlorwasserstoffs durch den Kalk Wasser gebildet wird ($CaO + 2HCl = CaCl_2 + H_2O$), welches zersetzend auf das Fluorsilicium einwirkt. Das Gas müsste daher zuerst durch Kupfersulfat-Bimsstein und darauf durch Kalk gereinigt werden.

Gewisse Phosphorite, wie die von Quercy, enthalten Spuren von Jod, welches bei der Zersetzung durch die Schwefelsäure frei wird und sich dem Fluorsilicium beimengt. Die Anwesenheit des Jods giebt sich dadurch zu erkennen, dass die Quecksilberoberfläche im Absorptionsgefässe, infolge Bildung von Mercurojodid, eine grünliche Färbung annimmt. Indem die Quecksilberverbindung sich dem Kieselfluorkalium beimengt, ertheilt sie demselben eine Färbung und vermehrt dessen Gewicht. Lassen daher die genannten Färbungen auf das Vorhandensein von Jod schliessen, so muss der Versuch wiederholt werden unter Einschaltung einer mit Kupferspänen gefüllten Röhre, in welcher das Jod zurückgehalten wird.

Das Fluor kommt sowohl in der Natur als in industriellen Producten häufig mit Kieselsäure zusammen vor. Die natürlichen Silicate, welche nur wenig oder gar nicht durch Schwefelsäure anzugreifen sind, können also auch nicht nach dieser Methode analysirt werden. In industriellen Silicaten dagegen, z. B. in Schlacken, kann mit der Bestimmung des Fluors auch diejenige der Kieselsäure verbunden werden, indem man aus dem gefundenen Kieselfluorkalium die übergegangene Kieselsäure berechnet und die im Zersetzungskolben zurückbleibende, nach den gewöhnlichen Methoden zu bestimmende Kieselsäure hinzurechnet. Man muss in diesem Falle nur sicher sein, dass das Glas des Zersetzungskolbens keine Kieselsäure abgiebt, und dieses erreicht man, wenn man die Substanz auf Zusatz eines grossen Ueberschusses von Kieselsäure zersetzt. Man benutzt hierzu ein Gemenge von 1 Thl. Quarzpulver und 0,5 Thl. gefällter Kieselsäure, mit welchem man die Substanz im Achatmörser aufs innigste zusammenreibt.

Maassanalytische Bestimmung des Fluors.

H. Offermann [1]) verfährt zur Zersetzung des fluorhaltigen Materials wie Fresenius und Carnot (S. 425), fängt aber das Fluorsiliciumgas in Wasser auf und bestimmt die bei letzterer Reaction gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure mit Normalkalilauge.

Der Apparat ist dem in Fig. 73 abgebildeten ähnlich, besitzt aber folgende Abänderungen. Als Waschapparat für den Luftstrom benutzt Offermann ausser einer Schwefelsäureflasche noch zwei Cylinder, welche in ihrer unteren Hälfte mit gekörntem Natronkalk und in der oberen Hälfte mit halbgeschmolzenem Chlorcalcium gefüllt und somit zum Zurückhalten des Kohlendioxyds bestimmt sind. Die Kolben *a* und *b* sind grösser als bei Carnot (200 bis 250 ccm), weil dieselben mit dreifach durchbohrten Stopfen zu versehen sind, und zwar ist der Kolben *a* ausser mit dem Zuleitungs- und Ableitungsrohre noch mit einem Hahntrichter zum Einfüllen der Schwefelsäure versehen. Den Kolben *b*, welcher das Thermometer enthält, verbindet Offermann, abweichend von den anderen Autoren, mit dem Zersetzungskolben, so dass also das Gemisch von Luft und Fluorsilicium durch die Schwefelsäure dieses Kolbens streicht.

Als Waschapparat für den Luft-Fluorsiliciumstrom schaltet Offermann zunächst ein leeres U-Rohr zur Condensation von Schwefelsäure ein; aus diesem tritt das Gas in ein zweites U-Rohr ein, welches zur Hälfte mit geschmolzenem Chlorcalcium, zur anderen Hälfte mit Kupfersulfat-Bimsstein (S. 429) gefüllt ist. Das Gasgemisch wird schliesslich in ein offenes Glasgefäss geleitet, in welchem es, ähnlich wie in Fig. 73 und 74, unter Quecksilber austritt und alsdann in dem über letzterem geschichteten Wasser zersetzt wird. Der Luftstrom muss, weil das Absorptionsgefäss offen ist, aus einem Gasometer durchgedrückt werden.

Die Operation wird nach Offermann in folgender Weise ausgeführt. Nachdem man sich überzeugt hat, dass der Apparat dicht schliesst — bezüglich des Austrocknens gilt das S. 426 Gesagte — bringt man die fein gepulverte Substanz mit dem 15 fachen Gewichte ausgeglühtem Quarzpulver in den Zersetzungskolben, schaltet den Kolben wieder ein und bringt etwa 150 ccm Wasser in das Absorptionsgefäss. Darauf lässt man aus dem Hahntrichter 30 bis 40 ccm concentrirte Schwefelsäure (vergl. S. 428) in den Zersetzungskolben einfliessen, regelt den Luftstrom so, dass eine bis zwei Blasen in der Secunde durch die Schwefelsäureflasche gehen, und erhitzt, wie S. 427 angegeben wurde. Erkennt man an dem Ausbleiben der Gasblasen im Zersetzungskolben, dass die Zersetzung zu Ende ist, so lässt man erkalten und führt noch eine Stunde lang einen mässigen Luftstrom hindurch.

---

[1]) Die Arbeit enthält eine Uebersicht über die früheren Methoden der Fluorbestimmung. [Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 615.]

Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure. Man spült das Gaseinleitungsrohr ab, setzt Cochenilletinctur hinzu und titrirt mit normaler oder bei geringen Mengen von Fluor mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge bis zur deutlich alkalischen Reaction. Um sicher zu sein, dass alles Fluorsilicium ausgetrieben ist, lässt man noch eine halbe Stunde einen mässigen Luftstrom durch den wieder hergestellten Apparat gehen und titrirt, falls wieder saure Reaction eingetreten ist, nochmals. (Bezüglich der directen Titration der Siliciumfluorwasserstoffsäure vergl. Penfield, S. 439.)

Die Zersetzung des Fluorsiliciums mit Wasser erfolgt nach der Gleichung:

$$3\,SiF_4 + 4\,H_2O = 2\,H_2SiF_6 + Si(OH)_4,$$

und die Titration der Kieselfluorwasserstoffsäure nach der Gleichung:

$$H_2SiF_6 + 6\,KOH = 6\,KF + Si(OH)_4 + 2\,H_2O.$$

Nach der letzten Gleichung entspricht 1 Mol. KOH 1 Atom F oder 1 ccm Normalkalilauge entspricht 0,0189 g Fluor.

In einer demnächst erscheinenden, im hiesigen Laboratorium ausgeführten Arbeit zeigt J. Weise, dass, wenn man Kieselfluorwasserstoffsäure unter Anwendung von Phenolphtaleïn mit Kalilauge bis zum Auftreten einer constanten carminrothen Farbe titrirt, die Reaction nach dem Schema:

$$H_2SiF_6 + 2\,KOH = K_2SiF_6 + 2\,H_2O$$

verläuft, wonach also 1 ccm Normallauge 0,0567 g Fluor entspricht.

Bemerkungen. Enthält die zu analysirende Probe organische Substanzen oder Carbonate, so geben erstere Anlass zur Bildung von schwefliger Säure (S. 430), während aus letzteren Kohlendioxyd entwickelt wird. Beide Gase können, indem sie sich im Wasser des Absorptionsgefässes lösen, die Acidität desselben erhöhen. Im genannten Falle muss daher das aus dem Kupfersulfatrohre austretende Gas noch durch eine Schicht Calciumoxyd gereinigt werden.

Damit die Zersetzung des Fluorsiliciums durch das Wasser vollständig ist, muss das Gas in regelmässigen und nicht zu grossen Blasen aus dem Quecksilber aufsteigen. Offermann empfiehlt zu dem Zweck, die Mündung des Glasrohres nur eben mit der Oberfläche des Quecksilbers in Berührung zu bringen, weil beim Eintauchen derselben der Druck im Apparate so gross wird, dass die Luftblasen stossweise entweichen und somit unzersetztes Fluorsilicium mit sich führen können. Bei dieser Anordnung ist es nicht zu vermeiden, dass die Mündung des Rohres sich durch ausgeschiedene Kieselsäure verstopft, und man ist daher genöthigt, von Zeit zu Zeit die Rohröffnung mittelst eines Platindrahtes von der ausgeschiedenen Kieselsäure zu befreien. Die von Carnot benutzte Form des Austrittsrohres (S. 426) würde hier gute Dienste leisten.

Gasvolumetrische Bestimmung des Fluors.

Die gewöhnlichen Methoden zur Bestimmung des Fluors sind alle mehr oder weniger umständlich und zeitraubend. In der Absicht, ein rasch ausführbares und dabei zuverlässiges Verfahren zu erhalten, hat Walther Hempel die gasvolumetrische Methode auf die Fluorbestimmung angewandt, und auf seinen Vorschlag hat F. Oettel[1]) eine bei Abwesenheit von Carbonaten brauchbare Methode ausgearbeitet, welche darin besteht, das Fluor, wie bei den vorhergehenden Methoden, in Form von Fluorsilicium zu verflüchtigen und das Volumen dieses Gases in der Gasbürette zu messen.

Da aber sehr viele fluorhaltige Stoffe gleichzeitig Carbonate enthalten, so haben Hempel und W. Scheffler[2]) die Methode derart vervollständigt, dass sowohl der Fluor- wie der Kohlendioxydgehalt gasvolumetrisch bestimmt werden kann. Es wird daher im Nachstehenden die Hempel-Scheffler'sche Methode beschrieben, welche auch in Abwesenheit von Carbonaten brauchbar ist und welche keine besonders geformte Bürette erfordert, wie dies bei der Oettel'schen Methode der Fall ist.

Das Princip der Methode besteht darin, dem aus Fluorsilicium, Kohlendioxyd und Luft bestehenden Gasgemisch zuerst das Fluorsilicium durch Zersetzung mittelst Wasser zu entziehen, die dem Fluorsilicium entsprechende Volumverminderung zu messen und darauf das Kohlendioxyd durch Kalilauge zu absorbiren, dessen Volumen also durch eine zweite Volumverminderung zu bestimmen. Diese beiden Absorptionen werden in Hempel'schen Gaspipetten ausgeführt.

Die Operation hat grosse Aehnlichkeit mit der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen (s. Bd. I, S. 548) und wird auch in den dort beschriebenen und abgebildeten Apparaten ausgeführt. In Ermangelung einer Gasbürette mit Correctionsrohr (Bd. I, S. 553, Fig. 60) kann die Gasmessung auch in einer einfachen Gasbürette *A* (Fig. 75 a. f. S.) geschehen.

Die zu den Versuchen dienende Schwefelsäure muss man sich selbst aus der concentrirten Säure des Laboratoriums bereiten, um sicher zu sein, dass dieselbe kein überschüssiges Wasser, keine organischen Substanzen und keine Oxyde des Stickstoffs enthält. Da die Säure im Zersetzungskolben bis zum Sieden erhitzt wird, so würde das Wasser entweichen und einen Theil des Fluorsiliciums im Kolben unter Abscheidung von Kieselsäure zersetzen, wodurch ein Verlust an Gas entstände; die organischen Substanzen würden schweflige Säure bilden (S. 430), Stickstoffoxyde würden sich dem Fluorsilicium beimengen, die beiden letzteren Fehlerquellen könnten also ein zu grosses Gasvolumen

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 505 (1886). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 20, 1 (1899).

liefern. Eine von diesen Verunreinigungen freie Schwefelsäure erhält man, indem man die concentrirte Säure auf Zusatz von etwa 5 g Schwefelblumen in einer Porcellanschale bis zum beginnenden Abrauchen erhitzt, dann vom geschmolzenen Schwefel abgiesst und auf zwei Drittel ihres Volumens eindampft.

Zur Ausführung eines Versuches füllt man die Gasbürette *A* bis zum Nullpunkte mit Quecksilber, sperrt den Glashahn am Fusse der Bürette ab und bringt auf das Quecksilber etwa 0,25 ccm concentrirte Schwefelsäure, um mit Sicherheit eine Zersetzung des Fluorsiliciums durch etwa vorhandene Feuchtigkeit zu vermeiden. Alsdann bringt man auf den Boden des gut ausgetrockneten Zersetzungskolbens (S. 426) mittelst eines langen Wägeröhrchens die Substanzprobe und vermischt dieselbe durch Schütteln mit so viel fein gepulvertem, gut ausgeglühtem Quarzsande, dass dessen Gewicht das 15fache von der zu erwartenden Menge Fluor ausmacht. Der Apparat wird nun,

Fig. 75.



wie aus der Zeichnung ersichtlich, zusammengesetzt, wobei man das zur Capillare ausgezogene obere Ende des Kühlrohres mit der Bürette durch ein trockenes Stück Gummischlauch unter Anbringung von Drahtligaturen verbindet. Die Schliffstellen am Zersetzungskolben werden abgedichtet, indem man die Glocken bei *l* und *m* mit der präparirten Schwefelsäure füllt.

Hierauf evacuirt man mittelst einer bei *k* angeschlossenen Wasserstrahlpumpe den Zersetzungskolben, schliesst den Hahn *n* und lässt durch Lüften des Hahnrohres *ko* Schwefelsäure in den Kolben fliessen

Nachdem man durch Umschwenken den Kolbeninhalt gehörig vermischt hat, erhitzt man denselben bis zum vollständigen Sieden der Schwefelsäure, was ungefähr eine viertel Stunde lang fortgesetzt wird. In anbetracht der Gefahr, welche mit dem etwaigen Zerspringen eines Kolbens mit siedender Schwefelsäure verknüpft ist, ist es anzurathen, Gesicht und Hände in entsprechender Weise zu schützen.

Nach beendigter Zersetzung unterbricht man das Erhitzen und verdrängt mittelst concentrirter Schwefelsäure, die man vorsichtig durch Heben des Hahnrohres *ko* eintreten lässt, das Gas in die Bürette. Der Hahn am Fusse der Bürette darf erst dann ganz geöffnet werden, wenn keine Gefahr mehr vorhanden ist, dass das Quecksilber in den Kolben eintritt, wovon man sich durch vorsichtiges Drehen des Hahnes überzeugt.

Schliesslich wird die Bürette oben geschlossen, die Verbindung mit dem Kühler gelöst und, nachdem das Gas die Lufttemperatur angenommen hat, das Volumen des Gases abgelesen, indem man die Quecksilberoberflächen in der Niveaukugel und in der Bürette in gleiche Höhe bringt. Gleichzeitig wird der Barometerstand und die Lufttemperatur notirt, was aber bei Benutzung der Bd. I, S. 548 beschriebenen Bürette nicht nöthig ist.

Bezüglich der letzterwähnten Bürette ist zu beachten, dass dieselbe in ihrem oberen erweiterten, etwa 100 ccm fassenden Theile keine Volumabmessung gestattet. Dieser Fall kann bei den sogleich zu beschreibenden Absorptionen eintreten. In gewissen Fällen kann man sich damit helfen, dass man vor der ersten Ablesung durch Senken der Niveaukugel und Oeffnen des oberen Hahnes so viel Luft in die Bürette eintreten lässt, dass der zuletzt bleibende Gasrest noch abgelesen werden kann. Besser wäre es auf alle Fälle, eine Bürette anzuwenden, welche keine obere Erweiterung besitzt und der ganzen Länge nach eingetheilt ist.

Fig. 76.

Das zuerst gemessene Gasgemisch besteht also in der Regel aus Fluorsilicium, Kohlendioxyd und Luft. Man verbindet die Bürette mittelst einer Capillare mit der auf einem Bänkchen stehenden (S. 7, Fig. 4) Quecksilberpipette Fig. 76, in welcher sich 5 ccm Wasser befinden, führt das Gasgemisch in dieselbe über und schüttelt das Gas mit dem Wasser fünf Minuten lang, worauf der Rest in die Bürette zurückgeführt und die Volumver-

minderung gemessen wird. Dieselbe entspricht dem Fluorsilicium plus einer geringen Menge Kohlendioxyd, welche sich im Wasser gelöst hat und, wie weiter unten beschrieben, bestimmt wird.

Hierauf drückt man das vom Fluorsilicium befreite Gasgemisch in eine mit Kalilauge gefüllte Pipette zur Absorption des Kohlendioxyds (Bd. I, S. 554, Fig. 61), führt den Gasrest in die Bürette zurück und bestimmt die Volumverminderung. Letztere entspricht dem Kohlendioxyd weniger der vorhin erwähnten, im Wasser absorbirten Menge desselben.

Um nun diese geringe Menge von Kohlendioxyd, welche sich im Wasser der Quecksilberpipette gelöst befindet, zu messen, führt man den Gasrest nochmals in diese Pipette über und schüttelt drei Minuten lang, wodurch das Wasser das gelöste Kohlendioxyd an den Gasrest abgiebt. Man bringt das Gas in die Bürette zurück, liest ab, führt es nochmals in die Kalipipette und wieder in die Bürette zurück, und findet auf diese Weise die kleine Menge Kohlendioxyd, welche bei der Zersetzung des Fluorsiliciums vom Wasser aufgenommen wurde.

Zur Berechnung des Gewichtes an Fluor aus dem Volumen Fluorsilicium dient die Angabe, dass 1 ccm SiF_4 (= 0,00467 *g*) 0,0034 *g* Fluor enthält.

Hat man in einer Bürette ohne Reductionsrohr gemessen, so muss das bei t^0 und *b* mm Barometerstand gemessene Gasvolumen *V* auf 0° und 760 mm Druck reducirt werden:

$$V' = \frac{V . b}{760\ (1 + 0{,}00367\ t)}.$$

Wenn das fluorhaltige Material **organische Substanzen** enthielte, so würden diese bei dem Erhitzen mit Schwefelsäure Schwefeldioxyd entwickeln, welches mit dem Fluorsilicium vom Wasser aufgenommen würde. Um dieses zu vermeiden, müssen solche Substanzen vorher mit der Vorsicht verascht werden, dass kein Verlust an Fluor stattfindet. Man erreicht dies dadurch, dass man die Substanz, z. B. Zähne, möglichst fein gepulvert, in ganz dünner Schicht in einem schwer schmelzbaren Rohre glüht und einen langsamen Strom von Sauerstoff darüber leitet. Directe Versuche haben ergeben, dass hierbei keine Spur von Fluor verloren geht. Fluorcalcium und Fluornatrium verdampfen bei Rothgluth nur unerheblich; auf etwa 1000° erhitzt, verflüchtigen sich indessen bedeutende Mengen dieser Salze.

Der Fluorverlust durch Verflüchtigung beim Einäschern wird nach G. Tammann [1]) selbst nicht durch einen grossen Ueberschuss von beigemengtem Natriumcarbonat oder Baryumhydroxyd vermieden.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 343 (1885).

Maassanalytische Bestimmung der Fluorwasserstoffsäure.

Die zur Analyse dienenden Proben von Flusssäure werden am besten durch Wägung genommen, indem man nach J. Zellner[1]) ein cylindrisches Hartgummigefäss benutzt, welches unten in einen röhrenförmigen Ansatz ausläuft; an letzteren befestigt man mittelst eines kurzen Schlauchstückes aus Paragummi ein Hartgummiröhrchen mit feiner Ausflussöffnung und setzt auf das Schlauchstück einen Quetschhahn, so dass das Ganze einer Bürette gleicht. Die obere Oeffnung des Gefässes lässt sich durch einen Stopfen aus Hartgummi verschliessen. Der Apparat wiegt im gefüllten Zustande etwa 60 g; man hängt ihn mit Hülfe eines Platindrahtes an die Wage, lässt die zur Analyse nöthige Menge Säure in eine Platinschale ausfliessen und wägt zurück.

Nach Zellner lässt sich nun die Fluorwasserstoffsäure titriren, indem man zu der Säure einen ziemlichen Ueberschuss von titrirter Alkalilauge, z. B. halbnormaler, hinzufügt, kurze Zeit aufkocht und heiss zurücktitrirt. Titrirt man in der Kälte, so erhält man zu niedrige Resultate. 1 ccm $\frac{n}{2}$-Kalilauge entspricht 0,00995 g HF (H = 1). Der richtige Gehalt an Fluorwasserstoff wird natürlich nur in dem Falle erhalten, wo keine anderen Säuren, z. B. Siliciumfluorwasserstoffsäure, zugegen sind. Ist letztere Säure zugegen, so giebt auch die gewichtsanalytische Methode (S. 424) ungenaue Resultate.

Als Indicator eignet sich am besten Phenolphtaleïn, was schon T. Haga und Y. Osaka[2]) gefunden hatten. Diese Autoren haben speciell die Anwendbarkeit verschiedener Indicatoren bei der Titration der Flusssäure untersucht und unter anderem gefunden, dass Methylorange zu diesem Zwecke gänzlich unbrauchbar ist.

Specielle Methoden.

Bestimmung des Fluors in Zinkblenden.

Die vorstehend beschriebenen Methoden der Fluorbestimmung schliessen im Princip die Anwesenheit von Schwefeldioxyd in dem Gemisch von Fluorsilicium und Luft aus. Will man daher in einer sulfidhaltigen Substanz das Fluor unter Beibehaltung des Aufschliessungsverfahrens mittelst Schwefelsäure und Kieselsäure bestimmen, so muss man entweder das Fluorsilicium in eine Verbindung überführen, deren Bestimmung durch die Gegenwart von schwefliger Säure nicht beeinträchtigt wird, oder man muss die Bildung von

[1]) Monatsh. f. Chem. 18, 749 (1897). — [2]) Chem. News 71, 98 (1895).

Schwefeldioxyd im Zersetzungskolben schon verhindern, da grosse Mengen des Gases sich unter den Versuchsbedingungen schwierig absorbiren lassen. E. Prost und F. Balthasar[1]) haben den zuerst angedeuteten Weg eingeschlagen, indem sie das nach S. 425 entwickelte Fluorsilicium durch Einleiten in Wasser zersetzen, die Kieselsäure abfiltriren und im Filtrat die Kieselfluorwasserstoffsäure durch Zusatz von Chlorkalium und Alkohol in der Form von Kieselfluorkalium fällen, aus dessen Gewicht sich das Fluor berechnen lässt. Einen unvermeidlichen Verlust an Fluor erklären die Genannten dadurch, dass das Fluorsilicium sich unter den angegebenen Verhältnissen nicht vollständig in Kieselfluorwasserstoffsäure umsetzt.

Nach F. Bullnheimer[2]) dürfte der Fehler zum Theil auch auf die Gegenwart der schwefligen Säure und der mitgerissenen Schwefelsäure zurückzuführen sein, da freie Säuren die Kieselfluorkaliumlösung ungünstig beeinflussen. Dieser Autor macht daher die Bildung von Schwefeldioxyd (oder Schwefelwasserstoff) dadurch unmöglich, dass er den Sulfidschwefel durch Zusatz einer genügenden Menge von Chromsäure zu dem Gemisch im Zersetzungskolben vollständig zu Schwefelsäure oxydirt. Die Bestimmung des Fluors geschieht dann auf maassanalytischem Wege nach Penfield (s. S. 439).

Infolge der Oxydation des Schwefels durch die Chromsäure entsteht in dem Zersetzungskolben eine so starke Wärmeentwicklung, dass die Temperatur des Gemisches weit höher steigt, als das Thermometer im Controlkolben (Fig. 73, S. 426) anzeigen würde. Da man aber über die Temperatur genau orientirt sein muss, um eine zu starke Verflüchtigung von Schwefelsäure zu verhüten, so lässt man den Controlkolben fort und führt das Thermometer durch den Stopfen des Zersetzungskolbens direct in die Mischung ein. Es erfordert dieses die Anwendung eines grösseren Kolbens (300 bis 350 ccm) mit weitem Halse. Um eine vollständige Condensation der verdampften oder übergerissenen Schwefelsäure zu bewirken, leitet man das Gemisch von Luft und Fluorsilicium zunächst durch ein mit Glaswolle gefülltes U-Rohr und dann durch eine Winkler'sche Schlange, welche durch Einstellen in Wasser kühl gehalten wird. Giebt man in letztere einige Tropfen concentrirter, mit Chromsäure roth gefärbter Schwefelsäure, so erkennt man, ob das Gasgemisch frei ist von Schwefeldioxyd bezw. Schwefelwasserstoff. An die Schlange schliesst sich eine Drehschmidt'sche Waschflasche, welche zur Absorption des Fluorsiliciums 80 ccm Chlorkaliumlösung enthält (s. weiter unten). Den Luftstrom erzeugt man nach R. Fresenius[3]) mittelst eines Gasometers, welches im Freien mit Luft gefüllt wurde, und reinigt den Luftstrom von Wasserdampf, Kohlendioxyd und suspendirten Stoffen, indem man den-

[1]) Sur le dosage du Fluor dans les Blendes, Bruxelles, Hayez 1900. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 101. — [3]) Quant. Anal. I, S. 433 (1875).

selben durch concentrirte Schwefelsäure, dann durch ein U-Rohr mit Natronkalk und schliesslich durch ein U-Rohr leitet, welches mit Schwefelsäure befeuchtete Glasperlen enthält.

Nachdem der Apparat auf Dichtheit geprüft ist, bringt man etwa 2,5 g der fein gepulverten, mit 3 bis 5 g Quarzpulver aufs innigste gemischten Blende in den Zersetzungskolben, fügt 20 g Chromtrioxyd und 100 ccm concentrirte Schwefelsäure hinzu. Ist das Chromtrioxyd nicht absolut trocken, so muss man es zuerst mit der Schwefelsäure mischen und diese Mischung in den Kolben bringen. Letzterer wird rasch verschlossen und leicht umgeschwenkt, um den Inhalt zu mischen, worauf man mit dem Durchleiten der gereinigten Luft beginnt. Nach einiger Zeit erwärmt man den auf einer Eisenplatte stehenden Kolben und lässt die Temperatur langsam auf 80° steigen. Es erfolgt nun, besonders bei schwefel- und fluorreicherem Material, eine ziemlich lebhafte Reaction, infolge deren die Temperatur von selbst höher steigt, so dass die Flamme eventuell ganz entfernt werden muss. Erst wenn man an dem langsamen Durchstreichen der Gasblasen durch die Absorptionsflasche erkennt, dass die Sauerstoffentwicklung nachzulassen beginnt, erwärmt man von neuem und zwar bis auf 150 bis 160°. Die Luftzufuhr kann, so lange die Sauerstoffentwicklung dauert, ganz abgestellt werden. Nach dreistündigem Erhitzen ist alles Fluorsilicium in die Vorlage übergegangen. Eine einzige Drehschmidt'sche Waschflasche genügt, um vollständige Absorption zu erzielen [1]). Bei dem meist geringen Fluorgehalte der Blenden (bis zu 4 Proc.) ist die Kieselsäureabscheidung unbedeutend, so dass eine Verstopfung des Einleitungsrohres nicht zu befürchten ist. Der Sicherheit halber kann man indess ein Stück Platinblech unter die Glocke des Einleitungsrohres bringen, welches bei vorsichtigem Schütteln das Abfallen der Kieselsäure bewirkt.

Fig. 77.

Maassanalytische Bestimmung des Fluors nach Penfield. S. L. Penfield [2]) hatte gefunden, dass die directe Titration von Siliciumfluorwasserstoffsäure unmöglich ist, weil das gebildete Siliciumfluormetall, sobald alkalische Reaction erreicht ist, eine langsame Zersetzung erleidet, wodurch die Endreaction unbestimmt wird [3]). Versetzt man dagegen die Lösung der Siliciumfluorwasserstoffsäure mit Chlorkaliumlösung, so wird eine äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure frei, welche, nach dem vollständigen Ausfällen des Siliciumfluorkaliums

[1]) H. Wislicenus hat diese Waschflasche noch vervollkommnet (siehe Zeitschr. f. angew. Chem. 1902, S. 50). — [2]) Chem. News 39, 179 (1879). — [3]) Vergl. dagegen die S. 432 angeführte Arbeit von Weise.

durch Alkohol, ohne Schwierigkeit mit Normalalkali titrirt werden kann, und zwar in derselben Flüssigkeit, da der durchscheinende Niederschlag des Kaliumsalzes die Endreaction scharf erkennen lässt.

Bullnheimer benutzt dieses Verfahren zur Fluorbestimmung. Nachdem alles Fluorsilicium in die Vorlage übergetrieben ist, enthält dieselbe, neben überschüssiger Chlorkaliumlösung, die der Siliciumfluorwasserstoffsäure äquivalente Menge Chlorwasserstoffsäure und Siliciumfluorkalium. Zur vollständigen Abscheidung des letzteren fügt man ein dem Vorlageninhalt gleiches Volumen (80 ccm) Alkohol hinzu und lässt einige Zeit bedeckt stehen. Hierauf titrirt man mit $\frac{n}{10}$-Kalilauge unter Anwendung von Phenolphtaleïn als Indicator. Man titrirt rasch und lässt die erste schwache Rosafärbung gelten. Um eine etwaige saure Reaction des Alkohols in Rechnung zu ziehen, stellt man sich eine Mischung von Wasser, Alkohol und Chlorkalium in dem angewandten Mengenverhältnisse her und bestimmt den Verbrauch an $\frac{n}{10}$-Kalilauge, welcher von dem oben gefundenen abzuziehen ist.

Bestimmung des Fluors in den Pflanzenaschen.

Diese Bestimmung ist von Wichtigkeit bei der Untersuchung von Rauchschäden an Pflanzen. Schon der qualitative Nachweis der sehr geringen Mengen von Fluor, um die es sich hier handelt, ist schwierig, einmal, weil bei der Einäscherung Fluormetall verflüchtigt werden kann, dann aber auch, weil die Glasätzung, welche hier die einzig anwendbare Reaction bildet, durch geringe Mengen von fast stets vorhandener Kieselsäure verhindert oder sehr geschwächt wird. Diese Schwierigkeiten haben bei der quantitativen Bestimmung noch mehr Bedeutung. H. Ost[1]) vereinigt den qualitativen Nachweis des Fluors in Pflanzenaschen mit der quantitativen Bestimmung und gründet die letztere auf die Ermittelung der Gewichtsabnahme, welche kleine Glasplatten durch Einwirkung des als Fluorwasserstoff entwickelten Fluors erleiden. Wie vorhin angedeutet, ist hierzu eine vollständige Entfernung der Kieselsäure erforderlich. Zu diesem Zweck muss die Asche mit Alkalicarbonat geschmolzen werden. Um aber das in der Asche als Fluorcalcium vorhandene Fluor in lösliches Alkalifluorid überzuführen, ist ein erheblicher Zusatz von Kieselsäure nöthig (Bd. I, S. 614), wodurch die Schwierigkeit noch vermehrt wird.

Ost verfährt in folgender Weise: 15 bis 25 g lufttrockene gemahlene Pflanzensubstanz wird verascht[2]), die Asche mit $1\frac{1}{2}$ Thln. Kieselsäure und

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 26, 151 (1893). — [2]) H. Wislicenus hat besondere Platingefässe zur Veraschung von Pflanzen behufs Fluorbestimmung angegeben in Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 445 (1901) und in Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 705.

Thln. Kaliumnatriumcarbonat gemischt und im Platintiegel erst über der Bunsenflamme, dann fünf Minuten über dem Gebläse bis zum ruhigen Fluss geschmolzen. Bei zu langem Schmelzen geht Fluor durch Verdampfen verloren. Die Schmelze wird mit heissem Wasser ausgezogen, das Filtrat mit Ammoniumcarbonat erwärmt und der Niederschlag von Kieselsäure, Thonerde etc. nach 12 stündigem Stehen kalt abfiltrirt und mit Ammoniumcarbonat enthaltendem Wasser ausgewaschen. Die abgedampfte ammoniakfreie Lösung wird zur Entfernung des Restes von Kieselsäure in einer Platinschale mit Phenolphtaleïn versetzt und heiss mit Salpetersäure fast neutralisirt; dann wird mit wenig ammoniakalischer Zinkoxydlösung (Bd. I, S. 609, 615) zur Trockne verdampft, gelöst, filtrirt und die letztere Operation noch einmal wiederholt. Die schwach alkalischen Fluoralkalilösungen können ohne Gefahr in Glastrichtern filtrirt werden. Die nunmehr ganz kieselsäure- und ammoniakfreie Lösung wird weiter mit Salpetersäure bei Siedehitze abgestumpft — wobei in der Regel eine Spur Calciumphosphat ausfällt — und dann, noch eben alkalisch, kochend mit Chlorcalcium gefällt. Der abfiltrirte Niederschlag wird in der Platinschale mit Essigsäure übergossen, bis zum vollständigen Verjagen der Säure erwärmt und mit Wasser ausgezogen. Der jetzt bleibende Rückstand besteht aus Fluorcalcium nebst Calciumphosphat und anderen Beimengungen und dient zur Entwicklung der Flusssäure für die Aetzung.

Man übergiesst den Rückstand im Platintiegel mit einigen Tropfen 60grädiger Schwefelsäure und bedeckt den Tiegel mit einem gewogenen, ebenen Glasplättchen. Der Tiegel wird im Sandbade vier bis acht Stunden auf 100 bis 150° erhitzt, zuletzt stärker bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen, wonach das Glasplättchen gereinigt und zurückgewogen wird. Während nun das Aussehen der Aetzbilder keinen Schluss auf die Stärke der Aetzung gestattet, ist der Gewichtsverlust nach Ost's Versuchen annähernd proportional dem Fluorgehalt; es entspricht ein Gewichtsverlust von 0,8 bis 0,9 mg einem Gehalt von 1 mg Fluor. Die Glasplättchen dürfen selbstredend bei einem Versuch mit Schwefelsäure ohne Fluor weder eine Gewichtsabnahme noch Erblinden zeigen.

Bemerkungen. Die vorgeschriebene Menge von $1^1/_2$ Thln. Kieselsäure beim Aufschliessen der Asche genügt, ist aber unbedingt nothwendig, weil man bei geringerem Zusatz keinen vollständigen Aufschluss des Fluorcalciums erzielt. Die ganze Operation erfordert bei ihrer Umständlichkeit eine geübte Hand, um die kleinen Mengen Fluor ohne Verlust zu bestimmen. Bleiben nur geringe Mengen Kieselsäure bei der schliesslich zur Aetzung dienenden Substanz, so kann das Fluor ohne jede Glasätzung als Fluorkiesel entweichen. Es empfiehlt sich auch, die Asche des anzuwendenden Filtrirpapiers auf Fluor zu untersuchen.

Stickstoff.

Einen directen qualitativen Nachweis für dieses farb-, geruch- und geschmacklose Gas, welches weder selbst brennbar ist noch die Verbrennung unterhält, giebt es nicht. Als Bestandtheil der Luft kommt der Stickstoff fast in allen technischen Gasgemischen vor, und da derselbe, ebenso wie Wasserstoff und Methan, durch keines der in der gewöhnlichen Gasanalyse gebräuchlichen Absorptionsmittel zurückgehalten wird, so kann der nach Entfernung aller absorbirbaren Gase bleibende Gasrest aus den genannten drei Gasen bestehen. Nachdem alsdann noch Wasserstoff und Methan durch Verbrennung in Wasser und Kohlendioxyd übergeführt und die Verbrennungsproducte entfernt worden sind, betrachtet man den unverbrennlichen und unabsorbirbaren Gasrest als Stickstoff. Dass derselbe die Gase der Argongruppe enthalten kann, kommt für gewöhnlich nicht in betracht und wird unter „Argon und Helium" besprochen, wo auch die speciellen Absorptionsmittel angegeben sind, mit deren Hülfe der Stickstoff aus einem solchen Gasgemisch entfernt wird. Nach H. Erdmann [1]) kommt Stickstoff in vielen Mineralien des nordischen Urgesteins vor, z. B. in Yttrotitanit (0,018 Proc. N), Columbit etc., allgemein in den die seltenen Erden enthaltenden Mineralien. Der Stickstoff ist in diesen Gesteinen in Form von Nitrid (häufig neben Helium) an Metalle gebunden und kann durch Kochen des gepulverten Minerals mit Natronlauge in Form von Ammoniak ausgetrieben und durch Auffangen in Salzsäure bestimmt werden [2]).

Nach Lord Rayleigh und W. Ramsay [3]) ist das Gewicht des „chemischen" Stickstoffs, d. h. des reinen Gases, bei 0° und 760 mm Druck 1,2505 g pro Liter, während 1 Liter des „atmosphärischen" Stickstoffs, d. h. des wie oben erhaltenen Gasrestes, 1,2572 g wiegt. Dieser Gasrest enthält aber noch Argon (s. diesen Artikel).

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1710 (1896). — [2]) Vergl. auch V. Kohlschütter, Liebig's Ann. **317**, 158 (1901). — [3]) Zeitschr. f. physikal. Chem. **16**, 346 (1895).

Die Löslichkeit des Stickstoffs in Wasser ist gering. Nach O. Pettersson und K. Sonden[1]) absorbirt 1 Liter Wasser aus Luft von 760 mm Druck:

bei	0°	19,53 ccm
„	6°	16,34 „
„	9,18°	15,58 „
„	14,10°	14,16 „

Was die gasanalytische Bestimmung des Stickstoffs anlangt, so kann man einen Gasrest nur dann als Stickstoff betrachten, wenn man sicher ist, dass kein Wasserstoff und kein Methan zugegen ist. Hat man daher ein Gasgemisch nur durch Absorptionsmittel analysirt, also nach einander Kohlendioxyd, Sauerstoff und Kohlenoxyd durch Kalilauge, Pyrogallat und ammoniakalisches Kupferchlorür entfernt, z. B. in der Bunte'schen Bürette oder im Orsat'schen Apparate oder mittelst Hempel's Gaspipetten, so kann man den Gasrest als Stickstoff aufführen, wenn es sich um die Analyse von atmosphärischer Luft (vergl. S. 442), von Kalkofengasen, Rauchgasen, Hoch- oder Flammofengasen handelt. Bei Steinkohlengas dagegen, sowie bei Wassergas, Generatorgas, Naturgas und ähnlichen muss der nach der Absorption übrig bleibende Rest noch der Verbrennung unterworfen werden, ehe man den Stickstoffgehalt messen kann. Siehe hierüber bei „Methan" im Capitel „Kohlenstoff".

Die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen siehe unter „Elementaranalyse".

Stickstoffoxydul.

Das Stickoxydulgas ist farblos, besitzt einen schwachen, angenehmen Geruch und süsslichen Geschmack; gegen Lackmus reagirt es neutral. Nach Carius[2]) löst 1 Vol. Wasser bei 760 mm Druck und bei 10° 0,92, bei 20° 0,67 Vol. In der Siedehitze entweicht das Gas wieder vollständig. 1 Vol. Alkohol löst bei 20° 3,025 Vol. Stickoxydul; auch Aether, flüchtige und fette Oele nehmen das Gas auf. Eigentliche Absorptionsmittel, welche gestatten, das Gas aus einem Gemisch zu entfernen, sind nicht bekannt. Dieser Umstand sowie anderseits die beträchtliche Löslichkeit in wässerigen Absorptionsmitteln macht den Nachweis und die Bestimmung des Stickoxyduls schwierig, so dass es bislang nicht möglich ist, Spuren des Gases nachzuweisen.

Mit Sauerstoff hat es die Eigenschaft gemeinsam, die Verbrennung zu unterhalten, z. B. einen glimmenden Holzspan zum Entflammen zu bringen, während es selbst unverbrennlich ist. Mit Wasserstoff erhitzt, zerfällt es in Stickstoff unter Bildung von Wasser (S. 444). Vom

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 1443 (1889). — [2]) Landolt-Börnstein's Tabellen, 2. Aufl., S. 258 (1894).

Sauerstoff unterscheidet sich das Stickoxydul dadurch, dass es mi Stickoxyd keine braunen Dämpfe giebt und alkalisches Manganchlorür papier (S. 1) nicht bräunt.

Quantitative Bestimmung des Stickoxyduls. Da das Stickoxydul keine oxydirenden Eigenschaften hat, somit auf Zinnchlorür, Eisenoxydul, Sulfite und Sulfide ohne Einwirkung ist, da es ferner durch Oxydationsmittel, wie Chromsäure, Permanganat oder Hypochlorit, nicht in eine höhere Oxydationsstufe verwandelt wird, so sind alle auf Anwendung dieser Körper beruhenden chemischen Methoden ausgeschlossen. Ebenso wenig sind, wie eingangs erwähnt, absorptiometrische Methoden anwendbar. Es wird daher bis jetzt noch immer die gasvolumetrische Methode nach dem Bunsen'schen Princip benutzt, nach welchem ein Gemenge von Stickoxydul und Wasserstoff entweder durch Explosion oder beim Durchleiten durch ein glühendes Rohr freien Stickstoff und Wasser bildet:

$$\underset{2\,\text{Vol.}}{N_2O} + \underset{2\,\text{Vol.}}{2\,H} = \underset{2\,\text{Vol.}}{2\,N} + \underset{2\,\text{Vol.}}{H_2O}.$$

Wenn man also ein gemessenes Volumen Stickoxydul mit überschüssigem Wasserstoff mischt, das Gesammtvolumen misst und die Verbrennung bewirkt, so würde, wenn der gebildete Wasserdampf als solcher bestehen bliebe, keine Volumveränderung zu beobachten sein. Da aber das dem Wasserdampf entsprechende Gasvolumen infolge der Abkühlung verschwindet und zwar, wie die Gleichung zeigt, auf je 2 Vol. Stickoxydul 2 Vol. Wasserdampf verschwinden, so ist die eingetretene Contraction gleich dem Volumen des vorhanden gewesenen Stickoxyduls.

Verbrennung durch Explosion. Wegen der Löslichkeit des Stickoxyduls in Wasser fängt man das Gas am besten über Quecksilber in der Bd. I, S. 549, Fig. 58 beschriebenen Bürette auf und zwar in der S. 435 erwähnten Form ohne Erweiterung des Rohres. Das in der Bürette zuzumischende Wasserstoffgas wird in der Hempel'schen Wasserstoffpipette (Fig. 25, S. 72) entwickelt. Hempel fand[1]), dass die von manchen Autoren constatirten Nebenreactionen bei der Explosion (Bildung von Ammoniak und Stickoxyden) vermieden und eine genau nach obiger Gleichung stattfindende Zerlegung erhalten wird, wenn der Wasserstoffzusatz das zwei- bis dreifache Volumen des Stickoxyduls beträgt. Besteht das zu analysirende Gas aus fast reinem Stickoxydul oder aus Stickstoff und etwa 20 Proc. Stickoxydul, so genügt der Wasserstoffzusatz, um ein explosives Gasgemisch zu bilden (Gemische von 100 Vol. N_2O und 460 Vol. H sind nicht mehr explosiv, solche von 100 N_2O auf 116 H explodiren so heftig, dass der Apparat zerstört wird). Ist weniger Stickoxydul vorhanden, so mischt man

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 15, 903 (1882).

nach Bunsen zweckmässig ausser Wasserstoff noch reines Knallgas hinzu, welches aus dem S. 72, Fig. 24 beschriebenen Apparate entwickelt wird. Der Zusatz von Knallgas ist so zu bemessen, dass, abgesehen von dem Stickoxydul-Wasserstoffgemisch, auf 100 Vol. nicht brennbares Gas zwischen 26 bis 64 Vol. Knallgas kommen. Letztere Volumverhältnisse sind nach Bunsen einzuhalten, weil bei geringerem Knallgasgehalt keine Explosion eintritt, bei grösserem aber sich höhere Stickstoffoxyde bilden. Das zugesetzte Knallgasvolumen braucht nicht

Fig. 78.

genau gemessen zu werden, da dasselbe nach der Explosion in der Pipette Fig. 78 (s. auch S. 70) verschwindet. Hempel erhielt nach dieser Methode bei Gemischen von 98 bis 11 Proc. Stickoxydul scharfe Resultate. Da die schliessliche Messung aber im Ablesen einer Volumverminderung besteht, welche dem vorhanden gewesenen Stickoxydul gleich ist, so können Stickoxydulmengen, welche weniger als etwa Fünftelprocente eines Gemisches betragen, schon wegen der unvermeidlichen Ablesefehler nicht mehr nachgewiesen werden. Der Mangel einer Methode zum Nachweis und zur Bestimmung geringer Mengen von Stickoxydul ist um so misslicher, als das Gas sich fast bei jeder Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd bildet [1]). Gelegentlich der Prüfung vorstehender Methode fand Hempel, dass es unmöglich ist, selbst aus dem reinsten Ammoniumnitrat ganz reines Stickoxydul darzustellen; das Salz, bei möglichst niedriger Temperatur (225 bis 235°) zersetzt, liefert höchstens ein 98 procentiges Gas, welches mit Stickstoff verunreinigt ist. v. Knorre und Arndt stellen reines Stickoxyd aus Hydroxylaminchlorid und Eisenchlorid dar (S. 449 ff.).

[1]) Vergl. auch Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2196 (1881).

Verbrennung in der glühenden Röhre. Nach Cl. Winkler lässt sich Stickoxydul, mit mindestens seinem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt, auch beim Durchleiten durch die schwach glühende Drehschmidt'sche Platincapillare (s. bei Kohlenstoff) unter Bildung von Stickstoff und Wasser zersetzen.

Die Bestimmung des Stickoxyduls nach der Verbrennungsmethode ist nur in solchen Gasgemischen möglich, welche keine anderen mit Wasserstoff verbrennbaren Gase, wie Sauerstoff, enthalten; die Zusammensetzung eines nach dieser Methode behandelten Gemisches von Stickoxydul und Stickoxyd lässt sich durch Rechnung finden (s. bei Stickoxyd). Ist man genöthigt, andere Gase vorher durch Absorption zu entfernen, so ist ein Verlust von Stickoxydul unvermeidlich, und wenn nur geringe Mengen desselben vorhanden sind, so können sie ganz übersehen werden. Denn nach Lunge[1]) löst sich das Gas in erheblichen Mengen in all den Reagentien, welche für die Absorption von Kohlendioxyd (Kalilauge), von Sauerstoff (Pyrogallat), von Stickoxyd und salpetriger Säure (Eisenvitriollösung, concentrirte Schwefelsäure) benutzt werden. Auch Chlorcalcium- und Chlornatriumlösung nehmen Stickoxydul auf und können deshalb nicht als Sperrflüssigkeiten gebraucht werden. Hat man grössere Mengen von Stickoxydul von den genannten Gasen zu reinigen, so benutzt man zur Absorption des Kohlendioxyds, Schwefeldioxyds und der Säuren des Stickstoffs eine feste, wenig befeuchtete Kalikugel, und zur Absorption von Sauerstoff feuchten Phosphor (S. 12).

Die Bestimmung von Stickoxydul neben Stickstoff s. unter Stickoxyd.

Stickoxyd.

Qualitativer Nachweis.

Das Gas ist farblos, reagirt neutral und löst sich wenig in Wasser. Nach L. W. Winkler nimmt 1 Vol. Wasser bei 0° 0,074 Vol., bei 20° 0,047 Vol. desselben auf[2]). In Alkohol ist das Gas löslicher; 1 Vol. Alkohol absorbirt 0,266 Vol. bei 20° (Carius)[3]). Kalilauge nimmt kein Stickoxyd auf. In Schwefelsäure ist das Gas in verschiedenen Mengen je nach der Concentration der Säure löslich. 100 Vol. concentrirter Schwefelsäure, welche in der Gasanalyse zum Trocknen und zur Absorption der höheren Stickstoffoxyde benutzt wird, lösen nach O. Lubarsch (Inaug.-Diss. 1886) 3,5 Vol. Stickoxyd:

100	Vol.	von	68,5	Proc.	H_2SO_4	lösen	1,7	Vol. NO
100	»	»	45,5	»	»	»	2,0	» »
100	»	»	37,7	»	»	»	2,7	» »
100	»	»	24,3	»	»	»	4,5	» »

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 2188 (1881). — [2]) Landolt-Börnstein's Tabellen, 2. Aufl., S. 258 (1894). — [3]) Ibid. S. 260.

Eine Lösung von 1 Thl. Eisenvitriol in 2 Thln. Wasser löst ihr 12faches Volumen Stickoxyd auf, wobei sich die Lösung tief schwarzbraun färbt, eine Reaction, welche sowohl zur Erkennung als zur Bestimmung des Gases dient. Die dunkle Färbung rührt von einer sehr unbeständigen Verbindung des Ferrosulfats mit Stickoxyd her; erhitzt man die Lösung, so giebt sie sämmtliches Stickoxyd wieder ab, wobei sich indess ein kleiner Theil des letzteren zu Stickoxydul reducirt, während etwas Ferrisulfat gebildet wird.

Eine andere Reaction zur Erkennung des Stickoxyds beruht auf der leichten Oxydirbarkeit dieses Gases (im Gegensatz zum Stickoxydul); Stickoxyd ist zwar nicht brennbar, vereinigt sich aber mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung der gelbrothen Dämpfe des Stickstofftetroxyds NO_2. Kaliumpermanganat oxydirt Stickoxyd zu Salpetersäure; dieses Verhalten dient zur quantitativen Bestimmung des Gases (s. unten).

Quantitative Bestimmung des Stickoxyds.

Durch directe Absorption. Man treibt das über Wasser in der Gasbürette Fig. 1 befindliche Gas, nach dem Ablesen des Volumens, in die zusammengesetzte, mit einer Lösung von Eisenvitriol (s. oben) beschickte Gaspipette (Fig. 3, S. 5) und aus dieser wieder in die Bürette zurück. Die Volumverminderung entspricht dem vorhanden gewesenen Stickoxyd. Die Eisenvitriollösung muss erneuert werden, nachdem sie ihr dreifaches Volumen Stickoxyd absorbirt hat (Hempel).

Nach E. Divers kann anstatt der Ferrosalzlösung auch eine concentrirte alkalische Lösung von Kalium- oder Natriumsulfit benutzt werden; dieselbe absorbirt Stickoxyd vollständig und schnell.

Selbstredend müssen bei Anwendung des letzteren Reagens alle Gase, welche durch alkalische Lösungen absorbirt werden, vorher entfernt werden. Da Stickoxydul nicht vorher entfernt werden kann und dieses Gas von den genannten Reagentien absorbirt wird (vergl. S. 446), so ist die Absorptionsmethode bei einem Gemisch von Stickoxydul und Stickoxyd nicht anwendbar.

Titrimetrische Bestimmung des Stickoxyds.

Eine angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat oxydirt Stickoxyd zu Salpetersäure nach dem Schema:

$$10\,NO + \underset{6\,.\,156{,}98}{6\,KMnO_4} + 9\,H_2SO_4$$
$$= 10\,HNO_3 + 6\,MnSO_4 + 3\,K_2SO_4 + 4\,H_2O.$$

Diese Methode empfiehlt G. Lunge [1]) zur Untersuchung der aus

[1]) Chem. Ind. 1881, S. 345; Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 567 und Chem.-tech. Unt.-Meth. I, S. 301 (1899).

dem Gay-Lussac-Thurm austretenden Gase der Bleikammern bei de Schwefelsäurefabrikation. Dieselben enthalten nämlich selbst bei einen Ueberschuss von Sauerstoff noch etwas Stickoxyd, weil die Mischun der Gase nie ganz vollständig stattfindet.

Man saugt die Gase mittelst eines geaichten Aspirators zunächs durch einige mit Natronlauge gefüllte Waschflaschen, um sie vo Säuren, namentlich von Schwefeldioxyd und salpetriger Säure, welch auf Permanganat einwirken würden, zu befreien, und danach durch ein Zehnkugelrohr (Bd. I, S. 804) oder ein Winkler'sches Schlangenrohr [1]), welches mit 30 ccm $\frac{n}{2}$-Permanganat (1 ccm = 0,015698 g $KMnO_4$) und 1 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,25) beschickt ist [2]) Den Ausflusshahn am Aspirator stellt man derart, dass in 24 Stunden wenigstens $^1/_2$ cbm Wasser ausfliesst. Nach 24 stündigem Absaugen spült man den Inhalt des Rohres in ein Becherglas.

Vorher ist das Verhältniss des Permanganats zu der Bd. I, S. 393 angegebenen sauren Eisenvitriollösung festzustellen, indem man 30 ccm Permanganat mit 50 ccm der Eisenlösung versetzt und mit der Permanganatlösung bis zur Rosafärbung zurücktitrirt; das zum Zurücktitriren verbrauchte Volumen Permanganat sei a.

Fügt man nun zu dem Inhalte des Kugelrohres 50 ccm Eisenlösung und titrirt mit Permanganat zurück, so wird man ein Volumen b von letzterem verbrauchen, welches grösser ist als a. Die Differenz $(b - a)$ entspricht dem durch Stickoxyd zersetzten Permanganat.

Nach dem Schema S. 447 entsprechen 6 . 156,98 g $KMnO_4$ 10 . 13,93 g N (in Form von NO). Aus diesem Verhältnisse, dem Gehalt des $\frac{n}{2}$-Permanganats und dem zersetzten Volumen Permanganat ergiebt sich:

$$6 . 156{,}98 : 10 . 13{,}93 = (a - b)\, 0{,}015698 : x,$$

woraus

$$x = 0{,}00232\, (a - b) \text{ g N}.$$

Bezeichnet man das im Aspirator angezeigte Volumen Gas, nach-

[1]) Lunge (Zeitschr. f. angew. Chem., loc. cit.) fand durch besondere Versuche, dass die Absorption des Stickoxyds durch Permanganat am vollkommensten in einem Zehnkugelrohre oder in einem Glasperlenrohre (S. 238) erreicht wird. Die Perlen sind leicht abzuwaschen, wenn man dieselben in eine Porcellanschale entleert und mit geringen Mengen Wasser umrührt. Die Winkler'sche Schlange absorbirt nicht ganz so vollständig. Am wenigsten wirksam ist das Mitscherlich'sche Rohr (ein senkrechtes cylindrisches Rohr in Communication mit drei senkrecht über einander stehenden Kugeln). — [2]) Ohne Zusatz von Säure scheidet sich Mangandioxyd aus, welches sich fest an das Glas anlegt.

dem man es auf 0° und 760 mm Druck reducirt hat, mit V', ausgedrückt in Cubikmetern, so enthielt 1 cbm Gas:

$$\frac{0{,}00232\,(a - b)}{V'}\ \mathrm{g\ N}.$$

Genau genommen ist das Gasvolumen, in welchem die gefundene Menge x g Stickstoff enthalten war, nicht V', sondern V' plus dem Volumen der von der Natronlauge und dem Permanganat absorbirten Gase (vergl. S. 241). Für die Praxis genügt indess die gemachte Annahme.

Bestimmung des Stickoxyds durch Verbrennen mit Wasserstoff.

Ebenso wie Stickoxydul (S. 444) zerfällt Stickoxyd, wenn man es mit überschüssigem Wasserstoff gemischt durch ein glühendes Platinrohr leitet, in Stickstoff unter Bildung von Wasser:

$$\underset{2\ \mathrm{Vol.}}{2\,NO} + \underset{2\ \mathrm{Vol.}}{2\,H_2} = \underset{1\ \mathrm{Vol.}}{N_2} + \underset{2\ \mathrm{Vol.}}{2\,H_2O}.$$

Da die 2 Volumen Wasser verschwinden, so tritt hier eine Contraction der 4 Volumen auf 1 Volumen, also von 3 Volumen ein.

Somit verhalten sich:

$$\underset{3\ \mathrm{Vol.}}{\mathrm{Contraction}} : \underset{2\ \mathrm{Vol.}}{NO} = 1 : {}^2/_3,$$

d. h. das nach dem Glühen verschwundene Volumen mit $^2/_3$ multiplicirt ergiebt das Volumen Stickoxyd.

Die Operation wird, wie bei der Bestimmung des Stickoxyduls (S. 444) angegeben, ausgeführt mit dem Unterschiede, dass die Drehschmidt'sche Platincapillare in diesem Falle bis zur hellen Rothgluth erhitzt und das Gasgemisch langsam hindurchgeleitet werden muss. (Als Sperrflüssigkeit kann hier Wasser anstatt Quecksilber benutzt werden.)

G. v. Knorre und K. Arndt[1]), von welchen diese Methode herrührt, haben nämlich gefunden, dass nur unter diesen Bedingungen die Reaction nach dem angegebenen Schema verläuft. Bei rascherem Durchleiten des Gasgemisches oder schwächerer Erhitzung der Platincapillare bildet sich Ammoniak, und die Contraction wird zu gross gefunden.

Da der Versuch, durch welchen die genannten Autoren prüften, ob die Reaction genau nach dem oben gegebenen Schema verläuft, auch für ähnliche Untersuchungen sehr instructiv ist, so möge die Ausführung desselben hier beschrieben werden.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 32, 2136 (1899).

Es wurden gemischt:

Stickoxyd, aus reinem Kaliumnitrat und frisch ausgekochter salzsaurer Eisenchlorürlösung dargestellt . . . . 42,8 ccm

und Wasserstoff zum Gesammtvolumen . . . . . . 91,9 ccm.

Nach dem langsamen Durchleiten durch die rothglühende Platincapillare verminderte sich das Volumen auf . . . . . . 27,9 ccm.

Dieser Gasrest besteht, wenn die Reaction nach dem obigen Schema ohne Ammoniakbildung verlaufen ist, aus dem Stickstoff des Stickoxyds und überschüssigem Wasserstoff, was durch Bestimmung des noch vorhandenen Wasserstoffvolumens (x ccm) zu bestätigen ist.

Zu diesem Zweck wurden 16,5 ccm Luft hinzugemischt, so dass das Gesammtvolumen betrug . . . . 44,4 ccm.

Darauf wurden, um das Gasgemisch explosiv zu machen, noch 12,4 ccm elektrolytisches Knallgas hinzugefügt (dessen Volumen in der Rechnung nicht berücksichtigt wird, weil dasselbe nach der Explosion vollständig verschwindet) und das Gemenge durch den Funken zur Explosion gebracht, wonach das Volumen sich verminderte auf: 34,6 ccm.

Die Volumverminderung von 44,4 — 34,6 = 9,8 ccm entspricht dem verschwundenen gesammten Wasserstoff (x ccm) und dem zur Wasserbildung nöthigen Sauerstoff, also $\frac{x}{2}$ ccm. Es ist also

$$x + \frac{x}{2} \text{ oder } \frac{3x}{2} = 9{,}8,$$

woraus $$x = 6{,}5 \text{ ccm H}.$$

Da anfangs 91,9 — 42,8 = 49,1 ccm H hinzugefügt waren, so sind also 49,1 — 6,5 = 42,6 ccm H bei der Reaction im Platinrohre verschwunden.

Der hierbei entstandene Stickstoff ergiebt sich aus der Differenz:

$$27{,}9 - 6{,}5 = 21{,}4 \text{ ccm N}.$$

Somit sind die bei der Reaction ins Spiel tretenden Gasvolumen:

$$\underset{\text{ccm NO}}{42{,}8} + \underset{\text{ccm H}}{42{,}6} = \underset{\text{ccm N}}{21{,}4} + \text{Wasser},$$

was dem Schema

$$2 \text{ Vol.} + 2 \text{ Vol.} = 1 \text{ Vol.} + \text{Wasser}$$

entspricht.

Aus der Contraction 91.9 — 27,9 = 64,0 ergiebt sich das Volumen des Stickoxyds zu $64 \times {}^2/_3 = 42{,}7$ ccm, was mit dem angewandten Volumen Stickoxyd übereinstimmt.

Bestimmung von Stickoxyd neben Stickoxydul.

Da Stickoxydul mit Wasserstoff durch die Platincapillare geleitet eine seinem Volumen gleiche Contraction giebt (S. 444), Stickoxyd hingegen bei derselben Operation die $1^1/_2$fache Contraction erleidet, so lässt sich aus der Gesammtcontraction beim Verbrennen eines Gemisches

beider Gase mit Wasserstoff das Volumen von Stickoxyd und Stickoxydul in folgender Weise berechnen.

Bezeichnet man mit x das Volumen Stickoxyd, mit y das Volumen Stickoxydul, so ist

$x + y = V$ das Volumen des Gemisches.

Nach dem Glühen mit Wasserstoff giebt x die Contraction $1{,}5\,x$ und y die Contraction y; bezeichnet man die Gesammtcontraction mit C, so ist $1{,}5\,x + y = C$. Aus den beiden Gleichungen ergiebt sich sofort $x = 2\,(C - V)$. Wegen der grösseren Löslichkeit des Stickoxyduls muss bei einem solchen Gemisch Quecksilber als Sperrflüssigkeit benutzt werden.

In dem S. 450 angegebenen Beispiele der Bestimmung des Stickoxyds durch Verbrennung mit Wasserstoff ist der Fehler nicht berücksichtigt worden, welcher durch Vernachlässigung des Volumens der Platincapillare nebst ihren Verbindungsstücken bezw. der darin enthaltenen Gase begangen wird. In nachstehendem Beispiele, welches die Analyse eines Gemisches von Stickoxydul und Stickstoff zum Gegenstande hat, ist dieses Volumen von v. Knorre und Arndt[1]) zum Zweck genauer Bestimmungen in Rechnung gezogen worden. Zunächst muss der Inhalt der Platincapillare und der Verbindungsstücke zwischen der Gasbürette und der Pipette ausgemessen werden. Zu diesem Zweck stellt man das Quecksilber in der mit der Capillare verbundenen Gasbürette auf den Nullpunkt ein, wobei also die Quecksilberoberfläche im Niveaurohre oder in der Niveaukugel in derselben Höhe steht. Dann schliesst man das freie Ende der Capillare mittelst Gummischlauch und Quetschhahn, so dass nun die Luft in derselben unter Atmosphärendruck steht. Senkt man alsdann das Niveaugefäss so weit, bis die Entfernung der beiden Quecksilberoberflächen gleich ist der Hälfte des herrschenden Barometerstandes, so verdoppelt sich das Volumen der abgeschlossenen Luft, und das in der Bürette abgelesene Volumen ist alsdann gleich dem zu messenden Volumen der Capillare etc. (Eine andere Methode zu demselben Zweck s. weiter unten.)

In dem folgenden Beispiele beträgt dieses Volumen $v = 0{,}8$ ccm. Um sicher zu sein, dass die Capillare zu Anfang eines Versuches nur Luft enthält, glüht man dieselbe vor jedem Versuche aus, während man einen Luftstrom hindurchsaugt.

Man mischt das zu untersuchende Gas . . . . V 20,8 ccm,
mit überschüssigem Wasserstoff . . . . V_H 24,7 ccm,
zum Gesammtvolumen . . . . V_1 45,5 ccm.

Oeffnet man den Quetschhahn zwischen Gasbürette und Capillare, so beträgt das Gasvolumen . . . . . . $V_1 + v = 45{,}5 + 0{,}8$ ccm.

Man führt das Gasgemisch durch die glühende Capillare in die Pipette und wieder zurück, liest das Volumen nach dem Erkalten ab,

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 33, 32 (1900).

während die Verbindung nach der Capillare zu geöffnet ist, und erhält das Volumen . . . . $V_2 + v = 38{,}5 + 0{,}8$ ccm.

Die Contraction beträgt somit

$$(V_1 + v) - (V_2 + v) = V_1 - V_2 = 7{,}0 \text{ ccm}.$$

Diese Contraction ist aber nicht ganz durch die Reaction des Stickoxyduls auf den Wasserstoff bewirkt worden, sondern ein Theil derselben kommt auf Rechnung der Reaction des in der Capillare enthaltenen Luftsauerstoffs auf den Wasserstoff. Von den 0,8 ccm Luft in der Capillare waren 0,16 ccm O und 0,64 ccm N; die 0,16 ccm O haben 0,32 ccm H oxydirt, so dass 0,16 + 0,32 oder rund 0,5 ccm Contraction auf Rechnung der letzteren Reaction kommen und somit von der Gesammtcontraction abzuziehen sind.

Die in Rechnung zu ziehende Contraction beträgt also:

$$V_1 - V_2 - 0{,}5 = 6{,}5 \text{ ccm}.$$

Um nun das Volumen H zu finden, welches bei der Reaction des H auf N_2O verbraucht wurde, bestimmt man den nicht verbrannten Wasserstoff durch Explosion mit überschüssig zugesetzter Luft.

v. Knorre und Arndt verfahren hierzu in der Weise, dass sie die Verbindung zwischen Gasbürette und Capillare wieder abschliessen, die Capillare (sammt dem darin enthaltenen Gasgemisch) entfernen und den in der Bürette enthaltenen Gasrest mit überschüssiger Luft mischen bis zum Volumen . . . . V_3 96,8 ccm.

Dieses Gasgemisch wird in die Explosionspipette übergeführt, durch den Funken zur Explosion gebracht und der Rest wieder in die Bürette zurückgeführt.

Das Volumen nach der Explosion ist . . . . . V_4 70,6 ccm.

Die Contraction somit . . . . $V_3 - V_4 = 26{,}2$ ccm.

Dieselbe ist Folge der Verbrennung des ganzen in der Bürette enthaltenen Wasserstoffüberschusses, woraus letzterer sich berechnet zu:

$$\tfrac{2}{3}\,(V_3 - V_4) = 17{,}5 \text{ ccm}.$$

Der in der Bürette enthaltene, ursprünglich vorhandene und aus der Zersetzung des N_2O herrührende Stickstoff ist demnach:

$$V_2 - \tfrac{2}{3}\,(V_3 - V_4) = 38{,}5 - 17{,}5 = 21 \text{ ccm}.$$

Wie vorhin bemerkt, hat das in der abgesperrten Capillare enthaltene Gemisch von Wasserstoff und Stickstoff an der Explosion nicht theilgenommen. Aus dem eben gefundenen Verhältnisse von H und N lässt sich aber die Menge dieser in der Capillare enthaltenen Gase berechnen: 35,5 : 17,5 H = 0,8 : x, woraus $x = 0{,}39$ H, oder genügend genau: die 0,8 ccm Gas bestanden aus 0,4 ccm H und 0,4 ccm N.

Der Gesammtüberschuss an H nach der ersten Explosion betrug also . . . . $\tfrac{2}{3}\,(V_3 - V_4) + 0{,}4 = 17{,}9$ ccm.

Der Gesammt-N betrug $V_2 - \tfrac{2}{3}\,(V_3 - V_4) + 0{,}4 = 21{,}4$ ccm.

Der Ueberschuss an H wäre aber grösser gefunden worden, wenn bei der ersten Verbrennung kein Luftsauerstoff in der Capillare gewesen wäre, welcher, wie oben schon angeführt, rund 0,3 ccm H verbraucht

hat. Demnach beträgt der Wasserstoff, welcher nicht an der Verbrennung des N_2O theilgenommen hat, 17,9 + 0,3 = 18,2, somit der zur Verbrennung des N_2O verbrauchte V_H — 18,2 = 6,5 ccm H.

Von dem Gesammtstickstoff 21,4 ccm ist der in der Capillare zu Anfang vorhandene Luftstickstoff rund 0,6 ccm abzuziehen, so dass der im Gasgemische ursprünglich vorhandene und der aus der Zersetzung des N_2O resultirende N beträgt . . . . 21,4 — 0,6 = 20,8 ccm N.

Stellt man nun die gefundenen Zahlen zusammen, so ergiebt sich:

1. Volumen des Gasgemisches . . . . 20,8 ccm,
2. Contraction nach der Verbrennung mit H . . . 6,5 ccm,
3. verbrauchter Wasserstoff . . . . 6,5 ccm,
4. im Reste Stickstoff . . . . 20,8 ccm.

Da nun die Contraction gleich ist dem verbrauchten Wasserstoffvolumen, so ergiebt sich nach S. 444, dass das zersetzte Gas aus Stickoxydul bestand; dessen Volumen ist gleich der Contraction, also 6,5 ccm N_2O, und der ursprünglich vorhandene Stickstoff beträgt V — 6,5 = 20,8 — 6,5 = 14,3 ccm N.

Analyse eines Gasgemisches, welches Stickstoff, Stickoxydul, Stickoxyd und Sauerstoff enthält, je nachdem diese Gase neben einander bestehen können.

Von den genannten Gasen können neben einander bestehen 1. N_2, N_2O und O_2; 2. N_2, N_2O, NO. Dagegen schliessen sich NO und O gegenseitig aus. Ob die eine oder andere Gruppe von Gasen vorliegt, erkennt man daran, dass eine Probe des Gemisches auf Zusatz von Luft farb- und geruchlos bleibt (N_2, N_2O, O_2) oder braune, nach Stickstofftetroxyd riechende Dämpfe giebt (N_2, N_2O, NO).

Nach den vorhergehenden Methoden lassen sich solche Gasgemische analysiren unter Benutzung der im Nachstehenden entwickelten allgemeinen Formeln [1]).

Das Volumen des zu untersuchenden Gases sei in ccm . . V,
dazu werden V_H ccm Wasserstoff gefügt zum Gesammtvolumen V_1.

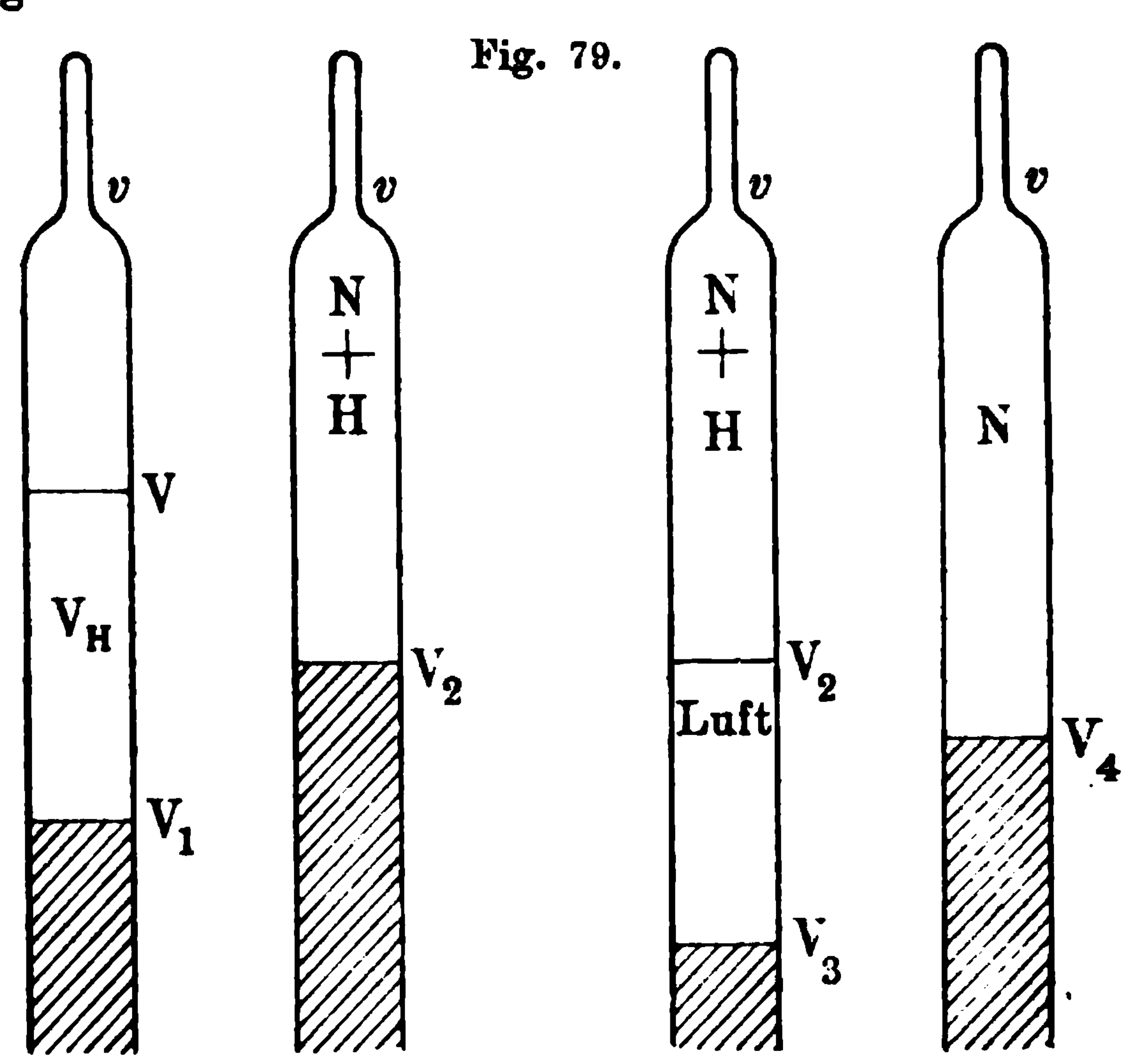
Nachdem das Gas durch die glühende Drehschmidt'sche Capillare geleitet wurde (1. Verbrennung), beträgt das Volumen . . V_2.
Hierzu wird Luft gefügt bis zum Gesammtvolumen . . . . V_3.
Nach der 2. Verbrennung bleibt das Volumen . . . . . V_4.

Um die S. 451 benutzte Correction, welche dadurch nöthig wurde, dass man das Volumen V_3, unter Verwerfung des in der Capillare enthaltenen Gases (v), in die Explosionspipette überführte und hier den Wasserstoff verbrannte, zu umgehen, kann man das mit Luft gemischte Gas (V_3) auch sammt dem in der Capillare enthaltenen Gas (v) durch die glühende Capillare führen und hat dann nur die durch den Luft-

[1]) Privatmittheilung von Herrn Prof. Dr. G. v. Knorre, Charlottenburg, vom Januar 1902.

sauerstoff in v bedingte Correction einzuführen, wie sich im Folgende ergeben wird. Das Volumen v der Capillare ist in den folgende Skizzen als eine Verlängerung der Gasbürette über den Nullpunk hinaus dargestellt.

Fig. 79.



1. Contraction. Nach der 1. Verbrennung beträgt die Contraction . . . . $(V_1 + v) - (V_2 + v) = V_1 - V_2$.

Der Gasrest $(V_2 + v)$ besteht aus N_2 und überschüssigem H_2.

In diesem soll der überschüssige H_2 durch die 2. Verbrennung mit überschüssiger Luft bestimmt werden.

2. Contraction. Nach der 2. Verbrennung beträgt die Contraction . . . . $(V_3 + v) - (V_4 + v) = V_3 - V_4$.

Die Menge des überschüssigen H_2 betrug demnach: $^2/_3 (V_3 - V_4)$,
der bei der 1. Verbrennung verbrauchte H_2:

$$H_2 - {}^2/_3 (V_3 - V_4) \text{ oder } V_1 - V - {}^2/_3 (V_3 - V_4).$$

Es bleibt somit für den Stickstoff . $V_2 + v - {}^2/_3 (V_3 - V_4)$.

Man hätte also die drei Daten:

a) 1. Contraction . . . . $V_1 - V_2$.
b) verbrauchter Wasserstoff . . . $V_1 - V - {}^2/_3 (V_3 - V_4)$.
c) Stickstoff . . . . $V_2 + v - {}^2/_3 (V_3 - V_4)$.

Diese sämmtlichen Werthe erfordern aber eine Correction, weil in der Capillare vor Beginn der Analyse Luft enthalten war, und zwar $^4/_5 v$ Stickstoff und $^1/_5 v$ Sauerstoff. Indem die $^1/_5 v$ Sauerstoff mit $^2/_5 v$ Wasserstoff verbrannten, erzeugten sie eine Contraction von $\frac{3v}{5}$, welche von der gemessenen Contraction a) abzuziehen ist; für die durch Verbrennung der zu untersuchenden Gase erzeugte Contraction bleibt demnach:

A. **Contraction**, corrigirt . . . . $V_1 - V_2 - {}^3/_5\, v$.

Ferner ist von dem verbrauchten Wasserstoff b) die durch Luftsauerstoff in der Capillare verbrauchte Menge $\frac{2\,v}{5}$ abzuziehen. Somit beträgt der von den zu untersuchenden Gasen verbrauchte Wasserstoff:

B. **Verbrauchter Wasserstoff**, corrigirt

$$V_1 - V - {}^2/_3\,(V_3 - V_4) - {}^2/_5\, v.$$

Endlich stammen von dem gefundenen Stickstoff c) $\frac{4\,v}{5}$ ccm aus der in der Capillare enthaltenen Luft, so dass der in den zu untersuchenden Gasen enthaltene und bei der 1. Verbrennung aus denselben entstandene Stickstoff beträgt:

C. **Stickstoff im Rest**, corrigirt $V_2 - {}^2/_3\,(V_3 - V_4) + {}^1/_5\, v$.

Diese aus der Analyse erhaltenen Daten A, B und C genügen, um die im Folgenden zu entwickelnden Gleichungen aufzulösen.

Die in Frage kommenden Reactionsgleichungen sind:

$N_2O + H_2 = N_2 + H_2O$ (1 Vol. 1 Vol. 1 Vol.) — Contraction: 2 — 1 = 1 Vol.
1 Vol. N_2O giebt 1 Vol. Contr. . . . . (1)
1 Vol. N_2O verbraucht 1 Vol. H_2 . . . (2)
1 Vol. N_2O bildet 1 Vol. N_2 . . . . . (3)

$2\,NO + 2\,H_2 = N_2 + 2\,H_2O$ (2 Vol. 2 Vol. 1 Vol.) — Contraction: 4 — 1 = 3 Vol.
1 Vol. NO giebt ${}^3/_2$ Vol. Contr. . . . . (4)
1 Vol. NO verbraucht 1 Vol. H_2 . . . (5)
1 Vol. NO bildet ${}^1/_2$ Vol. N_2 . . . . . (6)

$O_2 + 2\,H_2 = 2\,H_2O$ (1 Vol. 2 Vol.) — Contraction: 3 — 0 = 3 Vol.
1 Vol. O_2 giebt 3 Vol. Contr. . . . . . (7)
1 Vol. O_2 verbraucht 2 Vol. H_2 . . . (8)

I. **Fall.** Eine Probe des Gases wird mit Luft gemischt, bleibt farb- und geruchlos. Das Gas kann bestehen aus:

$$x \text{ ccm } N_2,\quad y \text{ ccm } N_2O,\quad z \text{ ccm } O_2.$$

Dann ist:

$$x + y + z = V.$$

x ccm N_2 geben keine Contraction,
y ccm N_2O geben nach (1) y ccm Contraction,
z ccm O_2 geben nach (7) $3\,z$ ccm Contraction.

Somit ist die Contraction nach der Verbrennung mit Wasserstoff $y + 3\,z$, welche gleich zu setzen ist der nach A berechneten corrigirten Contraction:

$$y + 3\,z = V_1 - V_2 - \frac{3\,v}{5} \quad . \; . \; . \; . \; . \; . \; . \quad (I)$$

x ccm N_2 verbrauchen keinen Wasserstoff,
y ccm N_2O verbrauchen nach (2) y ccm Wasserstoff,
z ccm O_2 verbrauchen nach (8) $2\,z$ ccm Wasserstoff.

Somit ist nach B:

$$y + 2z = V_1 - V - {}^2/_3\,(V_3 - V_4) - \frac{2v}{5} \quad \cdot \cdot \quad (II)$$

x ccm N_2 bleiben x ccm N_2,
y ccm N_2O bilden nach (3) y ccm N_2,
z ccm O_2 bilden keinen N_2.

Somit ist nach C:

$$x + y = V_2 - {}^2/_3\,(V_3 - V_4) + \frac{v}{5} \quad \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (III)$$

Aus diesen drei Gleichungen ergiebt sich, dass die V ccm Gas bestanden aus:

ccm Stickstoff: $x = 3V - V_1 - V_2 + {}^4/_3\,(V_3 - V_4) + \frac{v}{5}$,

ccm Stickoxydul: $y = V_1 + 2V_2 - 3V - 2(V_3 - V_4)$,

ccm Sauerstoff: $z = V - V_2 + {}^2/_3\,(V_3 - V_4) - \frac{v}{5}$.

II. Fall. Eine Probe des Gases giebt, mit Luft gemischt, braune Dämpfe und riecht nach Stickstofftetroxyd. Das Gas kann bestehen aus:

x ccm N_2, y ccm N_2O, z_1 ccm NO.

Dann ist:

$$x + y + z_1 = V.$$

Auf grund ähnlicher Ueberlegungen, wie vorhin, erhält man die drei Gleichungen:

$y + {}^3/_2 z_1 = V_1 - V_2 - {}^3/_5\,v$ = Contraction,

$y + z_1 = V_1 - V - {}^2/_3(V_3 - V_4) - {}^2/_5\,v$ = verbrauchtem Wasserstoff,

$x + y + \frac{z_1}{2} = V_2 - {}^2/_3(V_3 - V_4) + {}^1/_5\,v$ = Stickstoff im Rest.

Aus diesen Gleichungen ergiebt sich, dass die V ccm Gas bestanden aus:

ccm Stickstoff: $x = 2V - V_1 + {}^2/_3\,(V_3 - V_4) + {}^2/_5\,v$,
ccm Stickoxydul: $y = V_1 + 2V_2 - 3V - 2\,(V_3 - V_4)$,
ccm Stickoxyd: $z_1 = 2V - 2V_2 + {}^4/_3\,(V_3 - V_4) - {}^2/_5\,v$.

Je nach der Zusammensetzung des Gasgemisches kann eine der Unbekannten = 0 werden.

Stickstofftetroxyd (Stickstoffperoxyd).

Das Stickstofftetroxyd NO_2 entsteht in der Regel durch Oxydation des Stickoxyds an der Luft und giebt sich durch seine rothbraunen Dämpfe zu erkennen. Seine Bildung aus dem Stickoxyd ist auch der Anhaltspunkt dafür, dass man es mit dem Tetroxyd und nicht mit dem Trioxyd N_2O_3 (s. dieses) zu thun hat, da es sich in seinen Reactionen

von letzterem nicht unterscheidet und sowohl Jodkaliumstärkepapier bläut als auch Eisenvitriollösung bräunt (s. Stickstofftrioxyd).

Von Wichtigkeit ist das Verhalten des Stickstofftetroxyds gegen concentrirte Schwefelsäure, welches von G. Lunge[1]) eingehend untersucht worden ist. Nach Cl. Winkler[2]) nimmt Schwefelsäure von 1,7 spec. Gewicht (60° Bé.) 26 Proc. ihres Gewichtes an Stickstofftetroxyd auf und bildet in diesem Zustande der Sättigung eine gelbe, rothe Dämpfe ausstossende Flüssigkeit, die sich beim Erwärmen dunkler färbt und das Gas unter Aufbrausen entweichen lässt. Nach Lunge kann jedoch das Tetroxyd — wenigstens unter den gewöhnlichen Bedingungen — in Berührung mit Schwefelsäure nicht bestehen, sondern zerlegt sich in Stickstofftrioxyd und Salpetersäure. Das Trioxyd bildet sofort mit einem Theil der Schwefelsäure Nitrosylschwefelsäure (s. Stickstofftrioxyd), während die Salpetersäure sich als solche auflöst:

$$N_2O_4 + SO_2(OH)_2 = SO_2(OH)NO_2 + HNO_3.$$

Die Nitrosylschwefelsäure löst sich in der überschüssigen Schwefelsäure zu einer farblosen Flüssigkeit auf, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze, welche um so höher liegt, je concentrirter die Schwefelsäure ist. Ueber diese Grenze hinaus macht sich zunächst eine gelbliche Farbe bemerklich, welche bei stärkeren Schwefelsäuren erst bei viel höherem Gehalte an Nitrosylschwefelsäure eintritt.

Da auch solche Säuren bei längerem Kochen (nicht bei Wasserbadtemperatur) farblos werden, so scheint der Ueberschuss von Nitrosylschwefelsäure lose gebunden zu sein.

Alle Auflösungen von Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure (in der Schwefelsäurefabrikation Nitrosen genannt), gleichgültig, ob sie daneben Salpetersäure enthalten oder nicht, nehmen beim Erwärmen weit unter ihrem Siedepunkte eine goldgelbe oder noch dunkler gelbe Farbe an, werden aber beim Erkalten wieder farblos. Die Beständigkeit der Nitrosylschwefelsäure in schwefelsaurer Lösung ist selbst beim Siedepunkte der Schwefelsäure sehr gross, wenn die Concentration der letzteren nicht unter 1,70 spec. Gewicht fällt.

Das Bestreben zur Bildung von Nitrosylschwefelsäure ist so gross, dass beim Einleiten von Stickstofftrioxyd oder von Stickoxyd in Schwefelsäure, selbst bei sehr grosser gleichzeitiger Zufuhr von Luft, sich keine Oxydation zu Stickstofftetroxyd oder zu Salpetersäure wahrnehmen lässt. Nach Lunge enthalten daher auch die gewöhnlichen Nitrosen kein Stickstofftetroxyd, und man berechnet den ganzen Sauerstoffverbrauch bei der Chamäleontitrirung auf Stickstofftrioxyd oder Nitrosylschwefelsäure, und wenn der Versuch im Nitrometer mehr Stickoxyd gegeben hat, als dem berechneten Trioxyd entspricht, so

---

[1]) Dingler's polyt. Journ. 233, 63, 155, 235 (1879). — [2]) Unters. d. Industriegase 50 (1876).

wird der Ueberschuss an Stickstoff als Salpetersäure HNO_3 berechnet (vergl. S. 289, 460).

Das Stickstofftetroxyd verhält sich bei den meisten Reactionen wie ein Gemisch von Trioxyd und Pentoxyd:

$$4NO_2 = N_2O_3 + N_2O_5.$$

So zerlegt Wasser dasselbe nach dem Schema:

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3;$$

Alkalien absorbiren es unter Bildung von Nitrit und Nitrat:

$$2NO_2 + 2KOH = KNO_2 + KNO_3 + H_2O.$$

Kaliumpermanganat oxydirt das Tetroxyd zu Salpetersäure. Hierauf beruht seine Bestimmung in der Salpetersäure, welches wohl der einzige Fall von analytischem Interesse sein dürfte (s. Salpetersäure, S. 469).

Stickstofftrioxyd und Nitrite.

Qualitativer Nachweis.

Das Stickstofftrioxyd bildet, wie das Tetroxyd, gelbrothe Dämpfe. welche Jodkaliumstärkepapier blau färben. Alkalilösungen absorbiren das Gas unter Bildung von Alkalinitrit. Die Eigenschaft des Trioxyds, sich in concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosulfonsäure, $SO_2(OH)NO_2$, aufzulösen, wurde schon S. 457 erwähnt. Man macht von derselben Gebrauch, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen von Stickstofftrioxyd aus einem Gemisch mit anderen Gasen, z. B. Stickstoff und Sauerstoff in den Bleikammern, nachzuweisen bezw. zu bestimmen. Die Schwefelsäure soll wenigstens das spec. Gewicht 1,702 haben. Enthält die Schwefelsäure bedeutende Mengen von Trioxyd, so giebt sich letzteres beim Vermischen der Säure mit einigen Tropfen Wasser als braune Dämpfe zu erkennen; zum Nachweis geringer Mengen verdünnt man die Schwefelsäure mit mehr Wasser und fügt Jodkalium und Stärkelösung hinzu. Dass Substanzen, wie Chlor, Eisenoxyd, Jodsäure, welche ebenfalls Jodausscheidung bewirken, bei dieser Reaction nicht zugegen sein dürfen, versteht sich von selbst.

Eisenvitriollösung, welche man über Stickstofftrioxyd enthaltende Schwefelsäure schichtet, färbt sich an der Berührungsstelle braun (vergl. S. 447).

Leitet man Stickstofftrioxyd in eine Lösung von Kaliumpermanganat ein, so wird dieselbe entfärbt; das Trioxyd wird dabei zu Salpetersäure oxydirt.

Quantitative Bestimmung des Stickstofftrioxyds.

Man saugt mit Hülfe eines Aspirators eine bestimmte Menge Gas (z. B. Bleikammergase), die durch das ausgeflossene Wasser gemessen

wird, durch concentrirte Schwefelsäure. Letztere wird am besten in gemessenem Volumen, 10 bis 25 ccm, vorgelegt, damit man die zu analysirende Probe ohne weiteres mit der Pipette entnehmen kann; man umgeht dadurch das nachherige Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen, was in anbetracht der Zersetzbarkeit der nitrosen Schwefelsäure durch Wasser nur mittelst concentrirter Schwefelsäure geschehen könnte. Bei nicht zu schnellem Gasstrome genügt eine Waschflasche, im anderen Falle vertheilt man das abgemessene Volumen Schwefelsäure auf zwei Waschflaschen, deren Inhalt man nach beendeter Operation vereinigt und durch Hin- und Hergiessen mischt.

Die Bestimmung des Stickstofftrioxyds beruht auf der Oxydation desselben durch Permanganat nach folgendem Schema:

$$\underset{5.75,5}{5\,N_2O_3} + \underset{4.156,98}{4\,KMnO_4} + 6\,H_2SO_4$$

$$= 10\,HNO_3 + 2\,K_2SO_4 + 4\,MnSO_4 + H_2O,$$

und kann durch directe Titration oder durch Rücktitriren ausgeführt werden.

Zur directen Titration lässt man die Schwefelsäure aus einer Glashahnbürette unter Umrühren in ein abgemessenes Volumen Kaliumpermanganat, welches man stark mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasser von 40° stark verdünnt hat, eintröpfeln, bis Entfärbung eintritt.

Die Bestimmung mittelst Rücktitration, welche vorzuziehen ist, wird ausgeführt, indem man ein mit der Pipette abgemessenes Volumen der Schwefelsäure in ein abgemessenes Volumen Permanganatlösung einfliessen lässt und den Ueberschuss des letzteren mit Oxalsäure zurücktitrirt.

Als Permanganatlösung kann man $^1/_{10}$ normale benutzen (3,1396 g $KMnO_4$ im Liter). Aus dem verbrauchten Permanganat ergiebt sich zunächst die Gewichtsmenge des titrirten Stickstofftrioxyds mittelst des in der obigen Gleichung ausgedrückten Verhältnisses: 4.156,98 g $KMnO_4$ entsprechen 5.75,5 g N_2O_3; diese Gewichtsmenge ist auf das gesammte Volumen der vorgelegten Schwefelsäure umzurechnen. Weitere Umrechnungen auf gasförmiges Trioxyd anzustellen, sowie Correctionen anzubringen, hat wenig Werth. G. Lunge[1]) hält es in anbetracht der Thatsache, dass Stickstofftrioxyd beim Verdampfen sich fast (nicht ganz) vollständig in Stickoxyd und Stickstofftetroxyd dissociirt, heute für ein vergebliches Unternehmen, N_2O_3 quantitativ in Gasen nachweisen zu wollen, obwohl es sich aus seinen Componenten NO und N_2O_4 in Berührung mit allen Reagentien sofort zurückbildet, am vollständigsten in Berührung mit concentrirter Schwefelsäure zu Nitrosulfonsäure, $SO_2(OH)NO_2$.

---

[1]) Privatmittheilung vom 24. Januar 1902.

Es würde also nach dem angegebenen Verfahren auch ein etwaiger Gehalt an N_2O_4 bei der Absorption durch Schwefelsäure sich in N_2O_3 umbilden.

Ebenso wenig sind exacte Resultate zu erwarten von der Untersuchung einer nitrosen Schwefelsäure auf die verschiedenen Stickstoffsäuren N_2O_3, N_2O_5 und HNO_3. Man begnügt sich nach Lunge am besten damit, den gesammten, bei der Chamäleontitrirung gefundenen Sauerstoffverbrauch auf N_2O_3 bezw. auf $SO_2(OH)NO_2$ umzurechnen, das dem N_2O_3 entsprechende Stickoxydvolumen vom Gesammtvolumen Stickoxyd, welches im Nitrometer erhalten wurde, abzuziehen und den Rest von NO als HNO_3 zu berechnen.

Die Bestimmung des in concentrirter Schwefelsäure enthaltenen Stickstofftrioxyds im Nitrometer wird, wie S. 289 beschrieben, ausgeführt, indem man ein abgemessenes Volumen der Schwefelsäure durch den Trichter des Instrumentes über das Quecksilber bringt und den Trichter mit reiner concentrirter Schwefelsäure nachwäscht.

Qualitativer Nachweis der Nitrite.

Die Nitrite sind fast alle in Wasser leicht löslich, die meisten lösen sich auch in Alkohol; Silbernitrit ist in Wasser schwer löslich. Die festen Salze oder die Lösungen entwickeln auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure gelbrothe Dämpfe von Stickstofftrioxyd; auch Essigsäure zersetzt dieselben (Unterschied von Nitraten).

Auf Zusatz von Jodkalium- und Stärkelösung färbt sich die Lösung eines Nitrits beim Ansäuern mit Schwefelsäure blau:

$$KNO_2 + KJ + H_2SO_4 = J + K_2SO_4 + H_2O + NO.$$

Ueber die Empfindlichkeit dieser Reaction vergl. S. 148.

Die Lösung der Nitrite giebt, ohne Zusatz von Säure (vergl. Nitrate), beim Ueberschichten mit Eisenvitriollösung eine braune Zonenreaction. Vermischt man die Lösungen, so verläuft die Reaction in der Weise, dass sich zunächst grünliches Ferronitrit ausscheidet:

$$2\,FeSO_4 + 4\,KNO_2 = 2\,Fe(NO_2)_2 + 2\,K_2SO_4.$$

Letzteres zerfällt aber bald, indem sich Ferrihydroxyd bildet, während das hierbei frei werdende Stickoxyd sich in der überschüssigen Ferrosulfatlösung mit brauner Farbe auflöst:

$$2\,Fe(NO_2)_2 + 3\,H_2O = 2\,Fe(OH)_3 + 3\,NO + NO_2.$$

Schon durch starkes Schütteln, schneller beim Erwärmen, wird das Stickoxydul unter Entfärbung der Lösung ausgetrieben und der hellbraune Niederschlag des Ferrihydroxyds erscheint.

Schwefelsaures Diphenylamin wird durch Spuren von Nitriten

intensiv blau gefärbt. Man löst nach E. Kopp[1]) etwa 0,001 g Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$, in etwa 10 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure und fügt auf einem Uhrglase einen Tropfen der zu prüfenden Lösung hinzu. Andere Oxydationsmittel, wie Salpetersäure, Chlorsäure, unterchlorige Säure, verhalten sich ebenso.

Ueber die Auffindung von Spuren von Nitrit, auch neben Nitrat, mittelst der von P. Griess angegebenen Reagentien Metadiamidobenzol und α-Naphtylamin-Sulfanilsäure (letzteres wird als das eigentliche Griess'sche Reagens bezeichnet) vergl. S. 95.

In alkalischer Lösung, mit metallischem Aluminium oder Zink erhitzt, werden die Nitrite (ebenso wie die Nitrate) in Ammoniak umgewandelt.

Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung von Kaliumpermanganat wird durch Nitrite unter Entfärbung reducirt (vergl. S. 459).

Maassanalytische Bestimmung der Nitrite.

Das Princip und die Ausführung dieser Methode zur Bestimmung sehr geringer Mengen von salpetriger Säure wurden bereits bei der Wasseranalyse erörtert (S. 151). Die Art der Ausführung von Nitritbestimmungen, wie sie früher üblich war und welche darin besteht, die stark verdünnte, ganz schwach angesäuerte Nitritlösung mit Chamäleon zu versetzen, bis die salpetrige Säure fast, aber noch nicht vollständig oxydirt ist, dann mehr Schwefelsäure hinzuzufügen und bis zur Rosafärbung zu titriren, hat mehrere Uebelstände. Ein Verlust an Stickoxyd ist auch bei verdünnten Lösungen nicht ganz zu vermeiden, wie der Geruch deutlich anzeigt. Dann aber ist das Eintreten der Endreaction unbestimmt; die letzten geringen Mengen von salpetriger Säure werden sehr langsam vom Permanganat oxydirt, so dass man zuletzt immer längere Zeit warten muss, um zu sehen, ob die eingetretene Rosafärbung bestehen bleibt.

G. Lunge[2]) empfiehlt daher, die umgekehrte Titration anzuwenden, welche darin besteht, dass man die Lösung des Nitrits in die Bürette bringt und aus dieser in ein abgemessenes Volumen Permanganat bis zur Entfärbung einfliessen lässt. Die Permanganatlösung wird auf 40 bis 50° erwärmt und mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung bis zuletzt sauer bleibt, damit sämmtliches Nitrit beim Einfliessen zersetzt wird. Der Vortheil des Verfahrens ist folgender. Die salpetrige Säure trifft im Augenblicke, wo sie in Freiheit gesetzt wird, mit überschüssigem Chamäleon zusammen, so dass etwa entstandenes Stickoxyd, ehe es aus der Lösung entweichen kann, zu Salpetersäure oxydirt wird. Man kann daher auch die Permanganatlösung behufs schnellerer Reaction erwärmen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 5, 284 (1872). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 629.

Eine andere Art der Ausführung haben L. P. Kinnicutt und J. U. Nef [1]) angegeben. Diese lösen das Salz in wenigstens 300 Thln. Wasser von gewöhnlicher Temperatur auf, lassen $\frac{n}{10}$-Permanganat langsam bis zur Rothfärbung hinzutropfen, säuern mit zwei bis drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure an, worauf sofort ein Ueberschuss von Permanganat hinzugefügt und die Flüssigkeit nach starkem Ansäuern mit Schwefelsäure zum Kochen erhitzt wird. Der Ueberschuss an Permanganat wird mit $\frac{n}{10}$-Oxalsäure zurücktitrirt.

Bei einer vergleichenden Untersuchung erhielt Lunge nach letzterer und nach seiner Methode übereinstimmende Resultate.

In gleicher Weise, wie die Lösung der Nitrate, lässt sich nach der Lunge'schen Methode auch die nitrose Schwefelsäure auf Gehalt an Stickstofftrioxyd bezw. Nitrosylschwefelsäure titriren. Das Ansäuern des Permanganats fällt natürlich fort, ebenso das Erhitzen, weil die Flüssigkeit beim Einfliessen der Schwefelsäure warm genug wird.

Die Gesammtanalyse des Natriumnitrits wird nach Lunge in der Weise ausgeführt, dass man den Wassergehalt einer Probe durch Trocknen bei 130° bestimmt, einen etwaigen unlöslichen Rückstand abfiltrirt und bestimmt, darauf in aliquoten Theilen der Lösung das Chlor mit Silbernitrat und die Schwefelsäure durch Chlorbaryum fällt und den Gesammtstickstoffgehalt im Nitrometer ermittelt. Die Differenz zwischen dem Gesammtstickstoff und dem durch Titration gefundenen und als Natriumnitrit berechneten Stickstoff wird auf Natriumnitrat berechnet.

Das zur Titrirung von Nitrit dienende halbnormale Chamäleon (15,698 g Salz im Liter) wird am besten auf ein reines Nitrit eingestellt. Als solches dient das wegen seiner Schwerlöslichkeit am leichtesten rein zu erhaltende Silbernitrit $AgNO_2$. Man stellt dasselbe durch Fällen einer concentrirten Lösung von Kaliumnitrit durch Silbernitratlösung dar. Den Niederschlag löst man in möglichst wenig kochendem Wasser und reinigt ihn durch zweimaliges Umkrystallisiren. Das über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Salz kann durch Glühen und Wägen des metallischen Silbers auf Reinheit geprüft werden.

Um nun den Titer des Chamäleons mittelst dieses Salzes zu bestimmen, löst man dasselbe in concentrirter Schwefelsäure auf, stellt somit eine künstliche Nitrose von bekanntem Gehalt an Stickstofftrioxyd her [2]). Man löst 5 g des Salzes in 500 ccm reiner, von Stickstoffverbindungen absolut freier Schwefelsäure von 1,842 spec. Gewicht mit der Vorsicht auf, dass das Salz erst auf dem Boden des Gefässes in Berührung mit der Säure kommt. Man erreicht dies, indem man

---

[1]) Amer. Chem. Journ. 5, 388 (1883). — [2]) Lunge, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 1074 (1877).

das Salz in ein dünnes Röhrchen einschmelzt und letzteres mit Hülfe eines Glasstabes auf dem Boden eines hohen Glascylinders zerstösst, wobei das frei werdende Stickstofftrioxyd sich in der hohen Säureschicht ohne Verlust auflöst. Von der so erhaltenen nitrosen Schwefelsäure bringt man einen Theil in die Bürette und verfährt, wie oben für die Analyse selbst angegeben wurde.

Es ist indess hier nöthig, das abgemessene Volumen Chamäleon, von annähernd halbnormaler Stärke, auf wenigstens das Zehnfache mit Wasser zu verdünnen, weil sonst beim Vermischen mit der höchst concentrirten Schwefelsäure die Temperatur zu hoch steigt.

O. Reitmair und A. Stutzer[1]) haben die oben angeführte Lunge'sche Methode zur Titration der Nitrite als bewährt befunden und übereinstimmende Resultate erhalten bei Lösungen, deren Gehalt zwischen 1 und 0,2 $NaNO_2$ und deren Temperatur zwischen 40 und 66° schwankte.

Die gasvolumetrische Bestimmung der Nitrite im Nitrometer wird in derselben Weise ausgeführt wie diejenige der Nitrate (s. diese S. 479).

Colorimetrische Bestimmung der salpetrigen Säure.

In neuerer Zeit sind noch einige sehr scharfe Reagentien zum Nachweis und zur colorimetrischen Bestimmung von Spuren von salpetriger Säure bezw. Nitrit angegeben worden.

E. Riegler's[2]) Naphtolreagens auf salpetrige Säure wird bereitet, indem man 2 g chemisch reines Natriumnaphtionat und 1 g β-Naphtol puriss. mit 200 ccm destillirtem Wasser kräftig schüttelt und die Lösung filtrirt. Dieselbe ist farblos und lässt sich im Dunkeln ohne Veränderung aufbewahren.

Qualitativer Nachweis. Man bringt 10 ccm der auf salpetrige Säure zu prüfenden Lösung in ein Proberöhrchen, fügt 10 Tropfen von dem Naphtolreagens hinzu, ferner zwei Tropfen concentrirte Salzsäure und schüttelt die Mischung einige Male gut durch. Lässt man jetzt in das schief gehaltene Proberöhrchen etwa 20 Tropfen Ammoniak einfliessen, so tritt an der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten ein mehr oder weniger roth gefärbter Ring auf. Beim Umschütteln erscheint die ganze Flüssigkeit, je nach der Menge der salpetrigen Säure, rosa bis roth gefärbt. Da verdünnte Lösungen des Reagens veilchenblau fluoresciren, so muss die Farbenerscheinung im durchfallenden Lichte beobachtet werden. Mittelst dieser Reaction lässt sich 1 Thl. salpetrige Säure in 100 Millionen Theilen Flüssigkeit nachweisen.

Die Reaction beruht darauf, dass die Naphtionsäure durch sal-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 666. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 36. 377 (1897).

petrige Säure in Diazonaphtalinsulfosäure verwandelt wird, welche mit β-Naphtol und Ammoniak einen rothen Azofarbstoff bildet.

Zur colorimetrischen quantitativen Bestimmung mittelst dieser Reaction bereitet man sich eine Vergleichsflüssigkeit, indem man 0,405 g reines trockenes Silbernitrit (S. 462) in heissem, destillirtem Wasser auflöst, etwas Chlornatrium hinzufügt und nach dem Erkalten auf 1 Liter verdünnt. Nach dem Absetzen des Chlorsilbers entnimmt man 10 ccm der so erhaltenen Lösung von Natriumnitrit und verdünnt abermals auf 1 Liter.

100 ccm dieser Lösung, welche 0,0001 g N_2O_3 enthalten, bringt man in einen Glaskolben, fügt 20 bis 30 Tropfen von dem Naphtolreagens hinzu, ferner vier Tropfen concentrirte Salzsäure, schüttelt mehrmals gut durch und lässt nun etwa 20 Tropfen concentrirtes Ammoniak einfliessen. Die nach dem Durchschütteln rosaroth gefärbte Lösung dient als Vergleichsflüssigkeit; sie muss vor jeder Bestimmung frisch bereitet werden.

Von der zu untersuchenden Flüssigkeit bringt man ebenfalls 100 ccm in einen Kolben, fügt 20 bis 30 Tropfen Naphtolreagens hinzu, vier Tropfen concentrirte Salzsäure, schüttelt gut durch und versetzt schliesslich mit 20 Tropfen Ammoniak.

Zum Farbenvergleich bedient man sich eines Colorimeters (Bd. I, S. 545). Flüssigkeiten, welche mehr als 0,0001 g N_2O_3 in 100 ccm enthalten, müssen mit destillirtem Wasser verdünnt werden. Mittelst dieser Methode lassen sich 0,00005 g N_2O_3 in 1 Liter Wasser quantitativ bestimmen.

Man kann das Naphtolreagens auch in Pulverform anwenden, indem man gleiche Theile Naphtionsäure und β-Naphtol puriss. in einem Mörser innig mischt. Von diesem Pulver nimmt man eine kleine Messerspitze statt der 20 Tropfen Reagens. Das Pulver hat den Vortheil, sich absolut unverändert aufbewahren zu lassen und ist ebenso empfindlich, wie die obige Lösung.

H. Erdmann[1]) giebt als sehr empfindliches Reagens auf salpetrige Säure die 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure (auch Amidonaphtol-K-säure genannt) an. Diese Säure hat die Eigenschaft, sich in saurer Lösung mit Diazoverbindungen zu Monoazofarbstoffen zu kuppeln, welche durch ihre Leichtlöslichkeit, ihre aussergewöhnliche Farbstärke und ihre charakteristische Nüance für den Nitritnachweis besonders geeignet sind.

Die Diazoverbindung entsteht durch Einwirkung der salpetrigen Säure auf Sulfanilsäure oder, an deren Stelle, auf p-Amidobenzoësäureester (s. weiter unten).

Nach Erdmann geschieht die Prüfung in folgender Weise: 50 ccm des zu prüfenden Wassers werden mit 5 ccm einer salzsauren Sulfanil-

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 33.

säurelösung [1]) (2 g krystallisirtes sulfanilsaures Natrium im Liter) versetzt. Da die Diazotirung sich in sehr verdünnter Lösung nicht momentan vollzieht, so wartet man 10 Minuten und fügt alsdann etwa 0,5 g 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure in fester Form als saures Alkalisalz hinzu. Bei Anwesenheit von salpetriger Säure tritt eine leuchtend bordeauxrothe Färbung ein, welche nach einer Stunde ihre volle Intensität erreicht.

Als Vorzüge dieses Reagens gegenüber anderen giebt Erdmann folgende an: Die Lösungen der 1-Amido-8-naphtol-4-6-disulfosäure fluoresciren unter den angegebenen Bedingungen nicht, wie das Naphtolreagens (S. 463), und der entstehende Farbstoff ist viel leichter löslich als der durch das Griess'sche Reagens gebildete (S. 95, 461), welcher in harten und salzhaltigen Wassern in Form eines braunrothen Niederschlages ausfällt, wodurch die quantitative colorimetrische Prüfung des Wassers unter Umständen gestört wird.

Nachdem von anderer Seite die Vorzüge des neuen Reagens bestritten worden waren, hat H. Mennicke [2]) dasselbe einer vergleichenden Prüfung mit den gebräuchlichsten Nitritreagentien unterworfen und kommt zu folgenden Schlussfolgerungen. Vorauszuschicken ist, dass bei den Versuchen an stelle der Sulfanilsäure der von Erdmann später [3]) vorgeschlagene p-Amidobenzoësäureester benutzt wurde, mit welchem die Diazotirung schon nach 5 Minuten, statt nach 10 Minuten erfolgt. Mennicke findet, dass die Empfindlichkeit des Erdmann'schen Reagens 1 Thl. $NaNO_2$ in 2000 Millionen Thln. Wasser ist, während dieselbe für Jodstärke sowie für Riegler's Reagens 1 : 200 Mill., für das Griess'sche Reagens 1 : 400 Mill. beträgt. Die blaue Fluorescenz wirkt weniger störend als bei Griess' und Riegler's Reagens. Oxydirende Stoffe, welche namentlich die Jodstärkereaction beeinflussen, wirken nicht besonders ein. Versuche, die der Reihe nach auf Zusatz von Eisenchlorid, Ammoniak, reducirenden Substanzen, Salpetersäure, Wasserstoffsuperoxyd und gelösten organischen Substanzen, in Mengen, die in der Natur im Wasser schwerlich vorkommen dürften, angestellt wurden, ergaben durchweg günstige Resultate. Mit Eisenchlorid allein, ohne salpetrige Säure, tritt Gelbfärbung ein; ist aber salpetrige Säure mehr als spurenweise vorhanden, so wird die Gelbfärbung durch die bordeauxrothe Färbung verdeckt; nur ist das Roth in diesem Falle weniger rein.

Zur quantitativen colorimetrischen Bestimmung werden die Vergleichslösungen, wie S. 464 beschrieben, jedesmal frisch dargestellt. Bei mehr als minimalen Spuren salpetriger Säure kann die Reaction

---

[1]) Die Reagentien werden unter dem Namen „Wasserprüfungsmethode Bagdad" von der Firma J. F. Schwarzlose Söhne, Berlin S.W., Markgrafenstrasse 29, in den Handel gebracht. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1900, S. 235, 711. — [3]) Hauptversammlung d. Vereins deutsch. Chemiker in Hannover, Pfingsten 1900.

im offenen Becherglase gemacht werden. Bei Verdünnungen über 1 : 100 Mill. muss man jedoch im verschlossenen Stöpselcylinder operiren, weil sonst innerhalb der Stunde, welche die Proben zur Erreichung der höchsten Farbenintensität stehen müssen, der Einfluss der in der Luft etwa enthaltenen salpetrigen Säure sich geltend macht. Bei stark verunreinigten Wassern, z. B. Abwassern, ist die Farbe mehr heliotrop, was aber bei einiger Uebung keine Schwierigkeit bei der colorimetrischen Bestimmung bildet. Uebrigens wird die Färbung durch Zusatz einiger Tropfen concentrirter Salzsäure auch hier klar und leuchtend bordeauxroth.

Salpetersäure und die Nitrate.

Qualitativer Nachweis.

Die Nitrate geben bei der Zersetzung durch Schwefelsäure keine braunen Dämpfe (Unterschied von Nitriten). Fügt man jedoch zu der Mischung etwas metallisches Kupfer, so zersetzt letzteres die Salpetersäure unter Bildung von Stickoxyd, welches an der Luft sich zu braunem Stickstofftetroxyd oxydirt:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$
$$NO + O = NO_2.$$

Bei dieser Reaction wird, wie aus dem Schema ersichtlich, nur ein Theil des Stickstoffs in Stickoxyd verwandelt. Bringt man dagegen Salpetersäure oder ein Nitrat bei Luftabschluss mit concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber zusammen, so wird aller Stickstoff in Form von Stickoxyd frei:

$$2\,HNO_3 + 6\,Hg + 3\,H_2SO_4 = 3\,Hg_2SO_4 + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Diese für die quantitative Stickstoffbestimmung wichtige Reaction wurde zuerst von Walter Crum [1]) angegeben und später von Lunge in seinem Nitrometer (s. dieses S. 479) benutzt.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Nitrite unter denselben Umständen.

Auf Stickoxydbildung beruht auch die Reaction mittelst Eisenvitriol:

$$2\,HNO_3 + 6\,FeSO_4 + 3\,H_2SO_4 = 3\,Fe_2(SO_4)_3 + 2\,NO + 4\,H_2O.$$

Man stellt die Reaction an, indem man entweder die zu untersuchende Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt und auf die erkaltete Mischung vorsichtig eine frisch bereitete Lösung von Eisenvitriol schichtet, oder indem man die Eisenvitriollösung mit der concentrirten Schwefelsäure mischt und diese Mischung mittelst einer Pipette auf den Boden des Probirrohres fliessen

[1]) Philosophical Magazine [3] 30, 426 (1847).

lässt, in welchem sich die Nitratlösung schon befindet. An der Berührungsebene der beiden Flüssigkeiten bildet sich die durch Auflösung des Stickoxyduls in der überschüssigen Eisenvitriollösung entstandene braune Färbung. Dieselbe tritt bei Anwesenheit von Spuren von Salpetersäure erst nach einigem Stehen auf.

Nitrite geben dieselbe Reaction ohne Zusatz von Schwefelsäure (S. 460).

In reiner verdünnter Salpetersäure, ebenso wie in mit Schwefelsäure angesäuerter Lösung eines Nitrates bringt Jodkalium- und Stärkelösung keine Blaufärbung hervor (Unterschied von Nitrit). Bringt man aber in die Mischung einen Streifen Zinkblech, so färbt sich dieselbe allmählich blau, infolge Reduction der Salpetersäure zu salpetriger Säure:

$$HNO_3 + Zn + H_2SO_4 = HNO_2 + ZnSO_4 + H_2O.$$

Man kann die Reaction auch in der Weise anstellen, dass man die Nitratlösung mit einer geringen Menge von Zinkstaub schüttelt, darauf mit Jodkalium- und Stärkelösung versetzt und schliesslich mit reiner Schwefelsäure ansäuert.

Mit Kali- oder Natronlauge und Aluminium erhitzt, liefern die Nitrate Ammoniak, indem der durch Einwirkung des Aluminiums auf das Alkalihydroxyd gebildete Wasserstoff in statu nascendi die Salpetersäure reducirt, nach den Gleichungen:

$$6\,NaOH + 4\,Al + 3\,H_2O = Na_6Al_4O_9 + 12\,H,$$
$$KNO_3 + 8\,H = KOH + 2\,H_2O + NH_3.$$

Erhitzt man das Gemisch in einem kleinen Destillirkolben, welcher mit einer mit etwas Wasser beschickten und abgekühlten Vorlage, z. B. einem Peligotrohre, verbunden ist, so lässt sich in letzterer nach Uebergang der ersten Tropfen des Destillates Ammoniak mittelst des Nessler'schen Reagens nachweisen. Durch einen Vorversuch muss man sich davon überzeugen, dass die zu verwendende Alkalilauge, mit Aluminium erhitzt, nicht infolge eines etwaigen Gehaltes an stickstoffhaltigen Substanzen Ammoniak entwickelt. Ebenso muss ein Erhitzen der zu prüfenden Lösung mit der reinen Alkalilauge allein die Gewissheit geben, dass keine Ammoniumsalze vorhanden sind.

Wie Spuren von Nitraten durch Diphenylamin und durch Brucin aufzufinden sind, wurde S. 96 und 288 angeführt. Die erstere Reaction wird auch in der Weise ausgeführt, dass man etwa 0,001 g Diphenylamin in etwa 10 ccm reiner concentrirter Schwefelsäure auflöst und hierzu einen oder zwei Tropfen der zu prüfenden Lösung hinzufügt. Es ist daran zu erinnern, dass diese Reaction keine specifische für Salpetersäure ist, sondern durch Oxydationsmittel im allgemeinen, wie salpetrige Säure, Chlorsäure und unterchlorige Säure hervorgebracht wird.

Phenolschwefelsäure, erhalten durch Auflösen von 1 Thl Phenol in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wird am besten in folgender Weise zur Erkennung von Spuren eines Nitrates benutzt Man verdampft einige Tropfen der zu prüfenden Lösung auf Porcellan zur Trockne und betupft den noch warmen Rückstand mit einem oder zwei Tropfen des Reagens, wodurch er sich bräunlichroth färbt. Fügt man alsdann Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so tritt die intensiv gelbe Färbung des Ammoniumpikrats, $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$, auf. Chlorate geben letztere Reaction nicht.

Quantitative Bestimmung der Salpetersäure und Nitrate.

Da die Salpetersäure keine unlöslichen Verbindungen von bestimmter Zusammensetzung giebt — unlösliche basische Nitrate, wie z. B. das Kupfersalz (I, S. 99) können hier nicht in betracht kommen [1] —, so ist eine directe Bestimmung durch Fällung nicht möglich. Sämmtliche Methoden beruhen vielmehr darauf, die Salpetersäure entweder als solche acidimetrisch zu bestimmen oder dieselbe zu Stickoxyd oder zu Stickstoff zu reduciren oder in Ammoniak umzuwandeln. Von indirecten Bestimmungen wird bei den speciellen Methoden die Rede sein.

Bestimmung des Gehaltes der freien Salpetersäure durch Titration.

Die Titration der reinen Salpetersäure bietet keine Schwierigkeit. Von einer wenig rauchenden Säure verdünnt man ein bestimmtes Volumen in einem Messkolben und titrirt einen aliquoten Theil der verdünnten Säure mit Normalalkali (S. 282). Wendet man Lackmustinctur als Indicator an, so muss, da die Alkalilauge stets etwas carbonathaltig ist, gegen Ende der Operation zum Kochen erhitzt werden.

Ist die Salpetersäure frei von Stickstofftetroxyd, oder enthält sie nur Spuren davon, so titrirt man vortheilhaft auf Zusatz von Methylorange als Indicator in der Kälte. Grössere Mengen von Stickstofftetroxyd zerstören dagegen die rothe Farbe des Methylorangs. Man verfährt in diesem Falle, wie bei den speciellen Methoden weiter unten angegeben ist (S. 475).

---

[1]) Cinchonaminnitrat ist in mit Salzsäure angesäuertem Wasser fast unlöslich. Diese Eigenschaft ist von M. Arnaud [Compt. rend. 99, 191 (1884)] zum qualitativen Nachweis und zur quantitativen Bestimmung der Salpetersäure verwerthet worden.

Specielle Methoden.

In der Technik wird der Gehalt der Salpetersäure meist durch das Aräometer bestimmt. Da das specifische Gewicht jedoch durch den fast immer vorhandenen Gehalt der Säure an Stickstofftetroxyd erheblich beeinflusst werden kann, so bestimmt man letzteres durch Titration mittelst Chamäleon und corrigirt das specifische Gewicht mit Hülfe der von G. Lunge und L. Marchlewski [1]) aufgestellten Tabelle.

Die Bestimmung des Stickstofftetroxyds geschieht in folgender Weise: Man füllt die Säure in eine enge, in 0,05 ccm getheilte Bürette, an welcher man mittelst Kugelschwimmer noch 0,01 ccm ablesen kann, und lässt sie einige Zeit in der Bürette stehen, bis sie die durch ein genaues Thermometer bestimmte Zimmertemperatur angenommen hat, was sich durch Constanz ihres Volumens in der Bürette kennzeichnet. Alsdann lässt man die Säure nach und nach in ein bestimmtes Volumen auf 40° erwärmter halbnormaler Chamäleonlösung (15,698 $KMnO_4$ im Liter) bis zum Verschwinden der Färbung einfliessen. Die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Säure, mit dem der Zimmertemperatur entsprechenden specifischen Gewichte multiplicirt, ergiebt das Gewicht der verbrauchten Säure.

Da die Oxydation nach dem Schema:

$$\underset{2.156,98}{2\,KMnO_4} + \underset{5.91,38}{5\,N_2O_4} + 2\,H_2O = 2\,KNO_3 + 2\,Mn(NO_3)_2 + 4\,HNO_3$$

erfolgt, so entspricht 1 ccm $\frac{n}{2}$-$KMnO_4$ 0,0228 g N_2O_4, woraus sich der Procentgehalt der Salpetersäure an N_2O_4 berechnet.

Lunge und Marchlewski haben die Aenderung, welche das specifische Gewicht einer reinen Salpetersäure durch verschiedenen Gehalt an Stickstofftetroxyd erleidet, in Tabelle III zusammengestellt. Hat man nun den Tetroxydgehalt in vorstehend beschriebener Weise ermittelt und das specifische Gewicht der Salpetersäure durch das Aräometer festgestellt, so ergiebt sich der Gehalt an HNO_3 mit Hülfe der nachstehenden drei Tabellen in der an folgendem Beispiel erläuterten Weise.

Es sei gefunden worden: 2,93 Proc. N_2O_4 und das specifische Gewicht 1,4994 bei 20°, so ist zunächst aus Tabelle II [2]) das specifische Gewicht auf 15° zu reduciren. Die Tabelle II, welche die Correction enthält, die zu dem gemessenen specifischen Gewichte zu addiren oder von demselben zu subtrahiren ist, falls die Temperatur der Säure 1° über oder 1° unter 15° lag, ist, obschon nur für Unterschiede bis zu 17° bezw. 13° berechnet, auch bei etwas über 17° und unter 13°

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 12. — [2]) G. Lunge und H. Rey, Ibid. 1891, S. 165.

Tabelle I.

Tabelle der Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° C. (bezogen auf Wasser von 4°).

Volumgewicht bei 15°/4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,000	0,0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,820	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,385	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	[illegible]

1,120	15,4	24	17,34	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,255	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,805	33,7	61	41,37	48,26	91,40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659

Tabelle I.

Tabelle der Volumgewichte von Salpetersäuren verschiedener Concentration bei 15° C. (bezogen auf Wasser von 4°).

Volumgewicht bei 15°/4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten					1 Liter enthält Kilogramm				
			N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,000	0,0	0	0,08	0,10	0,19	0,16	0,10	0,001	0,001	0,002	0,002	0,001
1,005	0,7	1	0,85	1,00	1,89	1,61	1,03	0,008	0,010	0,019	0,016	0,010
1,010	1,4	2	1,62	1,90	3,60	3,07	1,95	0,016	0,019	0,036	0,031	0,019
1,015	2,1	3	2,39	2,80	5,30	4,52	2,87	0,024	0,028	0,053	0,045	0,029
1,020	2,7	4	3,17	3,70	7,01	5,98	3,79	0,033	0,038	0,072	0,061	0,039
1,025	3,4	5	3,94	4,60	8,71	7,43	4,72	0,040	0,047	0,089	0,076	0,048
1,030	4,1	6	4,71	5,50	10,42	8,88	5,64	0,049	0,057	0,108	0,092	0,058
1,035	4,7	7	5,47	6,38	12,08	10,30	6,54	0,057	0,066	0,125	0,107	0,068
1,040	5,4	8	6,22	7,26	13,75	11,72	7,45	0,064	0,075	0,142	0,121	0,077
1,045	6,0	9	6,97	8,13	15,40	13,13	8,34	0,073	0,085	0,161	0,137	0,087
1,050	6,7	10	7,71	8,99	17,03	14,52	9,22	0,081	0,094	0,178	0,152	0,096
1,055	7,4	11	8,43	9,84	18,64	15,89	10,09	0,089	0,104	0,197	0,168	0,107
1,060	8,0	12	9,15	10,68	20,23	17,25	10,95	0,097	0,113	0,214	0,182	0,116
1,065	8,7	13	9,87	11,51	21,80	18,59	11,81	0,105	0,123	0,233	0,198	0,126
1,070	9,4	14	10,57	12,33	23,35	19,91	12,65	0,113	0,132	0,250	0,213	0,135
1,075	10,0	15	11,27	13,15	24,91	21,24	13,49	0,121	0,141	0,267	0,228	0,145
1,080	10,6	16	11,96	13,95	26,42	22,53	14,31	0,129	0,151	0,286	0,244	0,155
1,085	11,2	17	12,64	14,74	27,92	23,80	15,12	0,137	0,160	0,303	0,258	0,164
1,090	11,9	18	13,31	15,53	29,41	25,08	15,93	0,145	0,169	0,320	0,273	0,173
1,095	12,4	19	13,99	16,32	30,91	26,35	16,74	0,153	0,179	0,339	0,289	0,184
1,100	13,0	20	14,67	17,11	32,41	27,63	17,55	0,161	0,188	0,356	0,304	0,193
1,105	13,6	21	15,34	17,89	33,89	28,89	18,35	0,170	0,198	0,375	0,320	0,203
1,110	14,2	22	16,00	18,67	35,36	30,15	19,15	0,177	0,207	0,392	0,335	0,212
1,115	14,9	23	16,67	19,45	36,84	31,41	19,95	0,186	0,217	0,411	0,350	[illegible]

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	20,23	38,31	32,67	20,75	0,195	0,227	0,430	0,366	0,233
1,125	16,0	25	18,00	21,00	39,77	33,91	21,54	0,202	0,236	0,447	0,381	0,242
1,130	16,5	26	18,66	21,77	41,23	35,16	22,33	0,211	0,246	0,466	0,397	0,252
1,135	17,1	27	19,32	22,54	42,69	36,40	23,12	0,219	0,256	0,485	0,413	0,263
1,140	17,7	28	19,98	23,31	44,15	37,65	23,91	0,228	0,266	0,504	0,430	0,273
1,145	18,3	29	20,64	24,08	45,61	38,89	24,70	0,237	0,276	0,523	0,446	0,283
1,150	18,8	30	21,29	24,84	47,05	40,12	25,48	0,245	0,286	0,542	0,462	0,293
1,155	19,3	31	21,94	25,60	48,49	41,35	26,26	0,254	0,296	0,561	0,478	0,304
1,160	19,8	32	22,60	26,36	49,92	42,57	27,04	0,262	0,306	0,580	0,494	0,314
1,165	20,3	33	23,25	27,12	51,36	43,80	27,82	0,271	0,316	0,598	0,510	0,324
1,170	20,9	34	23,90	27,88	52,80	45,03	28,59	0,279	0,326	0,617	0,526	0,334
1,175	21,4	35	24,54	28,63	54,22	46,24	29,36	0,288	0,336	0,636	0,543	0,345
1,180	22,0	36	25,18	29,38	55,64	47,45	30,13	0,297	0,347	0,657	0,560	0,356
1,185	22,5	37	25,83	30,13	57,07	48,66	30,90	0,306	0,357	0,676	0,577	0,366
1,190	23,0	38	26,47	30,88	58,49	49,87	31,67	0,315	0,367	0,695	0,593	0,376
1,195	23,5	39	27,10	31,62	59,89	51,07	32,43	0,324	0,378	0,715	0,610	0,388
1,200	24,0	40	27,74	32,36	61,29	52,26	33,19	0,333	0,388	0,735	0,627	0,398
1,205	24,5	41	28,36	33,09	62,67	53,23	33,94	0,342	0,399	0,755	0,644	0,409
1,210	25,0	42	28,99	33,82	64,05	54,21	34,69	0,351	0,409	0,775	0,661	0,419
1,215	25,5	43	29,61	34,55	65,44	55,18	35,44	0,360	0,420	0,795	0,678	0,431
1,220	26,0	44	30,24	35,28	66,82	56,16	36,18	0,369	0,430	0,815	0,695	0,441
1,225	26,4	45	30,88	36,03	68,24	57,64	36,95	0,378	0,441	0,835	0,712	0,452
1,230	26,9	46	31,53	36,78	69,66	59,13	37,72	0,387	0,452	0,856	0,730	0,466
1,235	27,4	47	32,17	37,53	71,08	60,61	38,49	0,397	0,463	0,877	0,748	0,475
1,240	27,9	48	32,82	38,29	72,52	61,84	39,27	0,407	0,475	0,900	0,767	0,487
1,255	28,4	49	33,47	39,05	73,96	63,07	40,05	0,417	0,486	0,921	0,785	0,498
1,250	28,8	50	34,13	39,82	75,42	64,31	40,84	0,427	0,498	0,943	0,804	0,511
1,255	29,3	51	34,78	40,58	76,86	65,54	41,62	0,437	0,509	0,965	0,822	0,522
1,260	29,7	52	35,44	41,34	78,30	66,76	42,40	0,447	0,521	0,987	0,841	0,534
1,265	30,2	53	36,09	42,10	79,74	67,99	43,18	0,457	0,533	1,009	0,860	0,547
1,270	30,6	54	36,75	42,87	81,20	69,23	43,97	0,467	0,544	1,031	0,879	0,558
1,275	31,1	55	37,41	43,64	82,65	70,48	44,76	0,477	0,556	1,054	0,898	0,570
1,280	31,5	56	38,07	44,41	84,11	71,72	45,55	0,487	0,568	1,077	0,918	0,583
1,285	32,0	57	38,73	45,18	85,57	72,96	46,34	0,498	0,581	1,100	0,938	0,596
1,290	32,4	58	39,39	45,95	87,03	74,21	47,13	0,508	0,593	1,123	0,957	0,608
1,295	32,8	59	40,05	46,72	88,48	75,45	47,92	0,519	0,605	1,146	0,977	0,621
1,300	33,3	60	40,71	47,49	89,94	76,70	48,71	0,529	0,617	1,169	0,997	0,633
1,805	33 7	61	41,37	48,26	91.40	77,94	49,50	0,540	0,630	1,193	1,017	0,646
1,310	34,2	62	42,06	49,07	92,94	79,25	50,33	0,551	0,643	1,218	1,038	0,659

Fortsetzung von Tabelle I.

Volumgewicht bei 15°/4° (luftleer)	Grade Baumé	Grade Twaddell	100 Gewichtstheile enthalten: N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.	1 Liter enthält Kilogramm: N_2O_5	HNO_3	Säure von 36° Bé.	Säure von 40° Bé.	Säure von 48½° Bé.
1,315	34,6	63	42,76	49,89	94,49	80,57	51,17	0,562	0,656	1,243	1,059	0,673
1,320	35,0	64	43,47	50,71	96,05	81,90	52,01	0,573	0,669	1,268	1,080	0,686
1,325	35,4	65	44,17	51,53	97,60	83,22	52,85	0,585	0,683	1,294	1,103	0,701
1,330	35,8	66	44,89	52,37	99,19	84,58	53,71	0,597	0,697	1,320	1,126	0,715
1,3325	36,0	66,5	45,26	52,80	100,00	85,27	54,15	0,603	0,704	1,333	1,137	0,722
1,335	36,2	67	45,62	53,22	100,80	85,95	54,58	0,609	0,710	1,346	1,148	0,728
1,340	36,6	68	46,35	54,07	102,41	87,32	55,46	0,621	0,725	1,373	1,171	0,744
1,345	37,0	69	47,08	54,93	104,04	88,71	56,34	0,633	0,739	1,400	1,193	0,758
1,350	37,4	70	47,82	55,79	105,67	90,10	57,22	0,645	0,753	1,427	1,216	0,772
1,355	37,8	71	48,57	56,66	107,31	91,51	58,11	0,658	0,768	1,455	1,240	0,788
1,360	38,2	72	49,35	57,57	109,03	92,97	59,05	0,671	0,783	1,483	1,265	0,803
1,365	38,6	73	50,13	58,48	110,75	94,44	59,98	0,684	0,798	1,513	1,289	0,818
1,370	39,0	74	50,91	59,39	112,48	95,91	60,91	0,698	0,814	1,543	1,314	0,835
1,375	39,4	75	51,69	60,30	114,20	97,38	61,85	0,711	0,829	1,573	1,339	0,850
1,380	39,8	76	52,52	61,27	116,04	98,95	62,84	0,725	0,846	1,603	1,366	0,868
1,3833	40,0	—	53,08	61,92	117,27	100,00	63,51	0,735	0,857	1,623	1,383	0,879
1,385	40,1	77	53,35	62,24	117,88	100,51	63,84	0,739	0,862	1,633	1,392	0,884
1,390	40,5	78	54,20	63,23	119,75	102,12	64,85	0,753	0,879	1,665	1,420	0,902
1,395	40,8	79	55,07	64,25	121,68	103,76	65,90	0,768	0,896	1,697	1,447	0,919
1,400	41,2	80	55,97	65,30	123,67	105,46	66,97	0,783	0,914	1,731	1,476	0,937
1,405	41,6	81	56,92	66,40	125,75	107,24	68,10	0,800	0,933	1,767	1,507	0,957
1,410	42,0	82	57,86	67,50	127,84	109,01	69,23	0,816	0,952	1,803	1,537	0,976
1,415	42,3	83	58,83	68,63	129,98	110,84	70,39	0,832	0,971	1,839	1,568	0,996
1,420	42,7	84	59,83	69,80	132,19	112,73	71,59	0,849	0,991	1,877	1,600	1,016
1,425	43,1	85	60,84	70,98	134,43	114,63	72,80	0,867	1,011	1,915	1,633	1,037
1,430	43,4	86	61,86	72,17	136,68	116,55	74,02	0,885	1,032	1,955	1,667	1,058
1,435	43,8	87	62,91	73,39	138,99	118,52	75,27	0,903	1,053	1,995	1,701	1,080
1,440	44,1	88	64,01	74,68	141,44	120,61	76,59	0,921	1,075	2,037	1,736	1,103
1,445	44,4	89	65,13	75,98	143,90	122,71	77,93	0,941	1,098	2,080	1,773	1,126
1,450	44,8	90	66,24	77,28	146,36	124,81	79,26	0,961	1,121	2,123	1,810	1,150

1,455	45,1	91	67,38	78,60	148,86	126,94	80,62	0,981	1,144	2,167	1,848	1,173
1,460	45,4	92	68,56	79,98	151,47	129,17	82,03	1,001	1,168	2,212	1,886	1,198
1,465	45,8	93	69,79	81,42	154,20	131,49	83,51	1,023	1,193	2,259	1,927	1,224
1,470	46,1	94	71,06	82,90	157,00	133,88	85,03	1,045	1,219	2,309	1,969	1,250
1,475	46,4	95	72,39	84,45	159,94	136,39	86,62	1,068	1,246	2,360	2,012	1,278
1,480	46,8	96	73,76	86,05	162,97	138,97	88,26	1,092	1,274	2,413	2,058	1,307
1,485	47,1	97	75,18	87,70	166,09	141,63	89,95	1,116	1,302	2,466	2,103	1,335
1,490	47,4	98	76,80	89,60	169,69	144,70	91,90	1,144	1,335	2,528	2,156	1,369
1,495	47,8	99	78,52	91,60	173,48	147,93	93,95	1,174	1,369	2,593	2,211	1,404
1,500	48,1	100	80,65	94,09	178,19	151,96	96,50	1,210	1,411	2,672	2,278	1,447
1,501	—	—	81,09	94,60	179,16	152,78	97,03	1,217	1,420	2,689	2,293	1,456
1,502	—	—	81,50	95,08	180,07	153,55	97,52	1,224	1,428	2,704	2,306	1,465
1,503	—	—	81,91	95,55	180,96	154,31	98,00	1,231	1,436	2,720	2,319	1,473
1,504	—	—	82,29	96,00	181,81	155,04	98,46	1,238	1,444	2,735	2,332	1,481
1,505	48,4	101	82,63	96,39	182,55	155,67	98,86	1,244	1,451	2,748	2,343	1,488
1,506	—	—	82,94	96,76	183,25	156,27	99,27	1,249	1,457	2,759	2,353	1,494
1,507	—	—	83,26	97,13	183,95	156,86	99,62	1,255	1,464	2,773	2,364	1,502
1,508	48,5	—	83,58	97,50	184,65	157,47	100,00	1,260	1,470	2,784	2,374	1,508
1,509	—	—	83,87	97,84	185,30	158,01	100,35	1,265	1,476	2,795	2,384	1,514
1,510	48,7	102	84,09	98,10	185,79	158,43	100,62	1,270	1,481	2,805	2,392	1,519
1,511	—	—	84,28	98,32	186,21	158,79	100,84	1,274	1,486	2,814	2,400	1,524
1,512	—	—	84,46	98,53	186,61	159,13	101,06	1,277	1,490	2,822	2,406	1,528
1,513	—	—	84,63	98,73	186,98	159,45	101,26	1,280	1,494	2,829	2,413	1,532
1,514	—	—	84,78	98,90	187,30	159,72	101,44	1,283	1,497	2,835	2,418	1,535
1,515	49,0	103	84,92	99,07	187,63	160,00	101,61	1,287	1,501	2,843	2,424	1,539
1,516	—	—	85,04	99,21	187,89	160,22	101,75	1,289	1,504	2,848	2,429	1,543
1,517	—	—	85,15	99,34	188,14	160,43	101,89	1,292	1,507	2,854	2,434	1,546
1,518	—	—	85,26	99,46	188,37	160,63	102,01	1,294	1,510	2,860	2,439	1,549
1,519	—	—	85,35	99,57	188,58	160,81	102,12	1,296	1,512	2,864	2,442	1,551
1,520	49,4	104	85,44	99,67	188,77	160,97	102,23	1,299	1,515	2,869	2,447	1,554

Tabelle II.

Correction der beobachteten Volumgewichte für Temperaturunterschiede zwischen 13 und 17° C.

Volumgewicht	Correction für ± 1°	Volumgewicht	Correction für ± 1°
1,000 — 1,020	± 0,0001	1,281 — 1,310	± 0,0010
1,021 — 1,040	0,0002	1,311 — 1,350	0,0011
1,041 — 1,070	0,0003	1,351 — 1,365	0,0012
1,071 — 1,100	0,0004	1,366 — 1,400	0,0013
1,101 — 1,130	0,0005	1,401 — 1,435	0,0014
1,131 — 1,161	0,0006	1,436 — 1,490	0,0015
1,162 — 1,200	0,0007	1,491 — 1,500	0,0016
1,201 — 1,245	0,0008	1,501 — 1,520	0,0017
1,246 — 1,280	0,0009		

Tabelle III.

Specifisches Gewicht der Ausgangssäure:

1,4960 bei $\frac{15^0}{4^0}$ im luftleeren Raume.

N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4	N_2O_4 Proc.	Aenderung des spec. Gew. durch N_2O_4
0,25	0,00050	4,50	0,02875	8,75	0,05825
0,50	0,00075	4,75	0,03050	9,00	0,06000
0,75	0,00150	5,00	0,03225	9,25	0,06160
1,00	0,00300	5,25	0,03365	9,50	0,06325
1,25	0,00475	5,50	0,03600	9,75	0,06500
1,50	0,00675	5,75	0,03775	10,00	0,06600
1,75	0,00775	6,00	0,03950	10,25	0,06815
2,00	0,01050	6,25	0,04175	10,50	0,06975
2,25	0,01250	6,50	0,04300	10,75	0,07135
2,50	0,01425	6,75	0,04475	11,00	0,07300
2,75	0,01625	7,00	0,04650	11,25	0,07450
3,00	0,01800	7,25	0,04720	11,50	0,07600
3,25	0,01985	7,50	0,05000	11,75	0,07750
3,50	0,02165	7,75	0,05165	12,00	0,07850
3,75	0,02350	8,00	0,05325	12,25	0,08050
4,00	0,02525	8,25	0,05500	12,50	0,08200
4,25	0,02690	8,50	0,05660	12,75	0,08350

gültig. Man findet also, dass zu dem spec. Gewicht 1,4995 zu addiren ist 5.0,0016 = 0,008, so dass das spec. Gewicht der Salpetersäure 1,5074 bei 15° beträgt.

Von dem spec. Gewicht 1,5074 ist nun nach Tabelle III wegen des Gehaltes von 2,93 Proc. N_2O_4 (oder rund 3,0 Proc.) 0,018 abzuziehen, und das spec. Gewicht der reinen tetroxydfreien Salpetersäure ergiebt sich zu 1,5074 — 0,0180 = 1,4894, welchem nach Tabelle I ein Procentgehalt von 89,60 HNO_3 entspricht.

Würde man den Einfluss des Tetroxydgehaltes auf das spec. Gewicht nicht berücksichtigen, also letzteres zu 1,5074 annehmen, so erhielte man aus Tabelle II $\frac{97,13 + 97,50}{2} = 97,31$ Proc. HNO_3, somit 7,7 Proc. HNO_3 zu viel.

Die nach Tabelle III zu machende Correction gilt für die stärkste Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,496 und für den Fall, dass man sämmtliches Stickstofftetroxyd als unwirksam annimmt, wie dies bei der Verwendung der stärksten Salpetersäure zu Nitrirungszwecken zu geschehen pflegt. Für manche Fälle ist diese Correction zu gross, da das Tetroxyd, z. B. beim Verdünnen der Säure mit Wasser, zur Hälfte in Salpetersäure übergeht:

$$N_2O_4 + H_2O = HNO_3 + HNO_2.$$

Titration des Gesammtsäuregehaltes. Will man bei wichtigeren Fällen den Säuregehalt der Salpetersäure nicht mittelst des Aräometers, sondern durch Titration ermitteln, so verfährt man, wenn es sich um wenig rauchende Säure handelt, nach S. 468. Wendet man Methylorange an, so setzt man den Indicator, da er durch Stickstofftetroxyd bezw. salpetrige Säure zerstört wird, erst kurz vor der Neutralisation hinzu, oder aber man übersättigt mit Normalnatron, fügt den Indicator hinzu und titrirt zurück. Stark rauchende Säuren wägt man zweckmässig in der Lunge'schen Kugelhahnpipette ab. Stark rauchende rothe Säuren lassen sich indess nicht ohne Verlust an gasförmigen Stickoxyden aus dieser Pipette auswaschen, weshalb man nach Lunge und Marchlewski (loc. cit.) besser in der Weise verfährt, dass man 10 ccm aus der Bürette (S. 469) in eiskaltes Wasser einfliessen lässt, auf 100 ccm verdünnt und einen aliquoten Theil zur Titrirung verwendet, wobei schnell zu verfahren ist, damit sich die salpetrige Säure nicht zersetzt.

Bestimmung der Salpetersäure in den Nitraten.

1. Durch Abdestilliren der frei gemachten Säure im luftleeren Raume und Titration. Der einfachste hierzu dienende Destillirapparat besteht aus einer tubulirten Retorte und einer luftdicht — durch Glasschliff oder Kautschuk — mit derselben verbundenen

kugelförmigen Vorlage von etwa 200 ccm Inhalt, in deren Bauch der ausgezogene Hals der Retorte etwas hineinragt. Man bringt in die Vorlage eine zur Neutralisation der Salpetersäure mehr als hinreichende Menge Normalalkalilauge und verdünnt dieselbe mit Wasser. In die Retorte füllt man so viel Schwefelsäure (1 Vol. H_2SO_4 + 2 Vol. H_2O), dass auf 1 g des anzuwendenden Nitrats etwa 15 ccm der verdünnten Schwefelsäure kommen. Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, erhitzt man bei geöffnetem Tubus sowohl den Inhalt der Retorte als auch den der Vorlage zum Kochen und unterhält dasselbe längere Zeit, um alle Luft aus dem Apparate auszutreiben. Alsdann bringt man das in einem kleinen Glasröhrchen abgewogene Salz durch den Tubus in die Retorte, verschliesst dieselbe sogleich luftdicht durch den Glasstopfen und entfernt die beiden Lampen. Man destillirt nun im Wasserbade, so lange noch Flüssigkeit übergeht, wobei man die Vorlage abkühlt, und titrirt schliesslich das überschüssige Alkali zurück. Unter diesen Bedingungen geht keine Schwefelsäure über. Destillirt man dagegen ohne Herstellung des luftleeren Raumes, so muss die Erhitzung der Retorte im Sandbade vorgenommen werden. Hierbei kann man die Temperatur, um die Zersetzung von 1 bis 2 g Nitrat in drei bis vier Stunden zu beendigen, bis auf 160 bis 175° steigern, ohne Schwefelsäure zu verdampfen. Salpetersäure wird bei dieser Temperatur nicht zersetzt. Erhitzt man aber bis etwa auf 190°, so gehen bestimmbare Mengen von Schwefelsäure über. Die erstere Methode ist daher vorzuziehen.

Enthält das Nitrat geringe Mengen von Chlorid, so fügt man zum Retorteninhalt eine Auflösung von Silbersulfat. Bei einem grösseren Gehalt an Chloriden fügt man anstatt des schwer löslichen Silbersulfats eine genügende Menge feuchtes Silberoxyd hinzu.

Diese Methode, welche von H. Rose und Finkener[1]) herrührt, ist für alle Nitrate brauchbar; organische Substanzen dürfen indess nicht zugegen sein.

2. Bestimmung der Nitrate durch Oxydation von Ferrosalz. Das ursprünglich von Grossart und von Pelouze[2]) angegebene Verfahren beruht auf der Oxydation von Eisenchlorür durch Salpetersäure in Gegenwart von Salzsäure nach der Gleichung:

$$6\,FeCl_2 + 2\,KNO_3 + 8\,HCl = 3\,Fe_2Cl_6 + 2\,KCl + 4\,H_2O + 2\,NO.$$

Nach erfolgter Zersetzung kann man entweder das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür titriren, oder man hat eine bekannte Menge Eisenchlorür angewandt und bestimmt den Rest desselben mit Kaliumdichromat. Es soll hier nur die mehr gebräuchliche Titration mit Zinnchlorür nach C. D. Braun[3]) beschrieben werden.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 309 (1862). — [2]) Compt. rend. 24, 21, 209 (1847); Journ. f. prakt. Chem. 40, 324 (1847). — [3]) Journ. f. prakt. Chem. 81, 421 (1860).

Man befestigt eine tubulirte Retorte von etwa 200 ccm derart, dass der Hals derselben schräg aufwärts gerichtet ist, und verbindet letzteren luftdicht mit einer U-Röhre, in welche man zum Abschluss der Retorte gegen die äussere Luft etwas Wasser giebt. Nachdem man in die Retorte etwa 1,5 g blanken Eisendraht und 30 bis 40 ccm concentrirte Salzsäure gefüllt hat, leitet man reines Kohlendioxydgas durch den Tubus ein und erhitzt im Wasserbade bis zur vollständigen Auflösung des Eisens, wonach man im Kohlendioxydstrome erkalten lässt. Alsdann bringt man die in einem engen Glasröhrchen abgewogene Nitratprobe sammt dem Röhrchen durch den Tubus in die Retorte, leitet sofort wieder Kohlendioxyd hindurch und erhitzt im Wasserbade, bis die dunkelbraune Färbung der Lösung in die rein gelbe des Eisenchlorids übergegangen ist. Um sich zu überzeugen, dass kein Stickoxydgas mehr entweicht, hält man einen angefeuchteten Streifen von Jodkaliumstärkepapier in den äusseren Schenkel der U-Röhre. Färbt sich dasselbe nicht mehr blau, so titrirt man das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür und Jod (Bd. I, S. 457).

Von grösster Wichtigkeit ist es bei diesem Verfahren, den Luftsauerstoff fern zu halten, nicht so sehr wegen dessen directer Wirkung auf das Eisenoxydulsalz, als vielmehr wegen der leichten Uebertragbarkeit des Sauerstoffs auf das Eisenoxydul durch Vermittelung des Stickoxyds.

Durch Auflösen des metallischen Eisens im Kohlendioxydstrome erhält man am leichtesten eine oxydfreie Ferrochloridlösung, und für einen einzelnen Versuch nimmt man den zur Lösung nöthigen Zeitverlust leicht in den Kauf. Handelt es sich um eine Reihe von Bestimmungen, so kann man auch eine Lösung von Eisenoxydulsulfat oder von Eisenoxydul-Ammoniumsulfat in möglichst wenig Wasser bereiten und dieselbe mit überschüssiger concentrirter Salzsäure versetzen. Enthält die Lösung bestimmbare Mengen von Oxyd, so ermittelt man entweder in gemessenem Volumen deren Zinnchlorürverbrauch, oder man reducirt das Oxyd durch vorsichtigen Zusatz der gerade erforderlichen Menge von Zinnchlorür. Beim Arbeiten mit solchen Oxydullösungen benutzt man zweckmässig an stelle der Retorte einen Siedekolben, welcher mit Scheidetrichter und Zuführungsrohr für Kohlendioxyd versehen ist, bringt die Nitratprobe in den Kolben, füllt den Apparat zunächst mit Kohlendioxyd und lässt dann die Oxydullösung durch den Trichter zufliessen. Im übrigen operirt man wie vorhin beschrieben.

Für die Berechnung ergiebt sich aus der Gleichung S. 476, dass 3 Atome Eisen (als Oxyd) 1 Mol. HNO_3 entsprechen, oder 166,8 Gewthle. Fe = 62,57 HNO_3.

Modification der vorstehenden Methode. Morgan und Bates[1]) haben der Pelouze'schen Methode folgende praktische Form

[1]) Journ. of anal. and appl. Chem. 2, 384 (1888).

gegeben. Man erhitzt in einem gewöhnlichen Kolben, aus welchem man die Luft durch einen raschen Strom von Kohlendioxyd verdrängt, ein gemessenes Volumen einer Lösung von Ferrichlorid von bekanntem Gehalt auf Zusatz von rauchender Salzsäure. Aus einer Quetschhahnbürette, welche mit einem langen, gekrümmten Ausflussrohre versehen ist, so dass der Inhalt der Bürette nicht durch die aufsteigenden Dämpfe erwärmt werden kann, lässt man in die heisse Eisenlösung eine Zinnchlorürlösung bis zur Entfärbung der ersteren fliessen. Da man den Gehalt der Eisenchloridlösung an Eisen kennt, so lässt sich aus dem verbrauchten Volumen Zinnchlorür berechnen, wie viel Gramm Eisen (in der Form von Eisenoxyd) einem Cubikcentimeter Zinnchlorür entsprechen; diese Zahl mit $\frac{62,57}{166,8}$ multiplicirt (S. 477) ergiebt den Titer der Zinnchlorürlösung in HNO_3 ausgedrückt.

Fügt man nun zu der genau zu Ferrochlorid reducirten Lösung das zu bestimmende Nitrat, kocht bis zur Verjagung des Stickoxyds und titrirt das gebildete Ferrichlorid mit der Zinnchlorürlösung, so erhält man aus dem verbrauchten Volumen der letzteren und ihrem Titer sofort die gesuchte Menge Salpetersäure.

Die Methode erfordert also nur eine Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalt, deren Titer beständig ist. Der Titer der Zinnchlorürlösung lässt sich jedesmal ohne Mühe einstellen. Ausserdem kann die nach der Titration genau zu Ferrochlorid reducirte Lösung sofort zu einem neuen Versuche dienen. Die fortgesetzte Benutzung derselben Flüssigkeit wird nur dadurch zuletzt unmöglich, dass die aus den Nitraten entstandenen Salze die Verdünnung der Lösung nöthig machen und in der verdünnten Lösung das Eisenoxyd durch Zinnchlorür nicht mehr mit Sicherheit titrirt werden kann.

De Koninck[1]) hat die Methode noch in der Art abgeändert, dass als Urmaass direct eine Lösung von Salpeter dient. Man bringt in den Kolben eine genügende Menge einer beliebigen Ferrochloridlösung nebst concentrirter Salzsäure. Sollte die Lösung etwas Ferrichlorid enthalten, so reducirt man dasselbe durch Zusatz der nöthigen Menge von Zinnchlorür. Zu dieser Ferrochloridlösung fügt man ein abgemessenes Volumen einer Lösung, welche aus einer gewogenen Menge von reinem, getrocknetem Kaliumnitrat bereitet wurde, kocht das Stickoxyd im Kohlendioxydstrome weg und titrirt mit einer Zinnchlorürlösung, wodurch man deren Titer sofort in Kaliumnitrat ausgedrückt erhält. Zu der nun wieder zu Ferrochlorid reducirten Lösung setzt man das zu untersuchende Nitrat und verfährt wie vorhin. Durch nochmaligen Zusatz der Nitratlösung von bekanntem Gehalte kann man den Titer des Zinnchlorürs controliren.

---

[1]) Traité de Chim. anal. 1894.

3. **Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd und gasometrische Messung des letzteren nach Schulze-Tiemann** (s. S. 135).

4. **Reduction der Salpetersäure zu Stickoxyd im Nitrometer nach G. Lunge.** Die S. 466 erwähnte Zersetzung der Salpetersäure bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure und Quecksilber hat Lunge in dem von ihm construirten Nitrometer[1]) zu einer bequemen Bestimmung der Salpetersäure bezw. der Nitrate verwendet. Das Instrument besteht aus dem Messrohre und dem Niveaurohre, beide durch einen starken Gummischlauch verbunden und an einem Stativ befestigt, und zwar das Messrohr in einer Federklemme, um dasselbe leicht herausnehmen und wieder einklemmen zu können. Der Hahn am Messrohre ist entweder, wie an den neueren Instrumenten, der in Fig. 81 (a. f. S.) dargestellte Friedrichs'sche Hahn mit zwei schrägen Durchbohrungen (Bd. I, S. 396) oder der früher gebräuchliche Clemens Winkler'sche Hahn (Fig. 82) mit einer geraden und einer winkelförmigen oder gekrümmten Durchbohrung; letztere setzt sich als rohrförmige Verlängerung des Hahnschlüssels fort und vertritt das gekrümmte An-

Fig. 80.

[1]) Das Nitrometer dient (seinem ursprünglichen Zweck gemäss) zur Bestimmung der Säuren des Stickstoffs durch Messung des entwickelten Stickoxyds. Das Knop-Wagner'sche Azotometer (siehe dieses) dient (seinem ursprünglichen Zweck gemäss) zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs durch Messung des aus den Salzen entwickelten Stickstoffs.

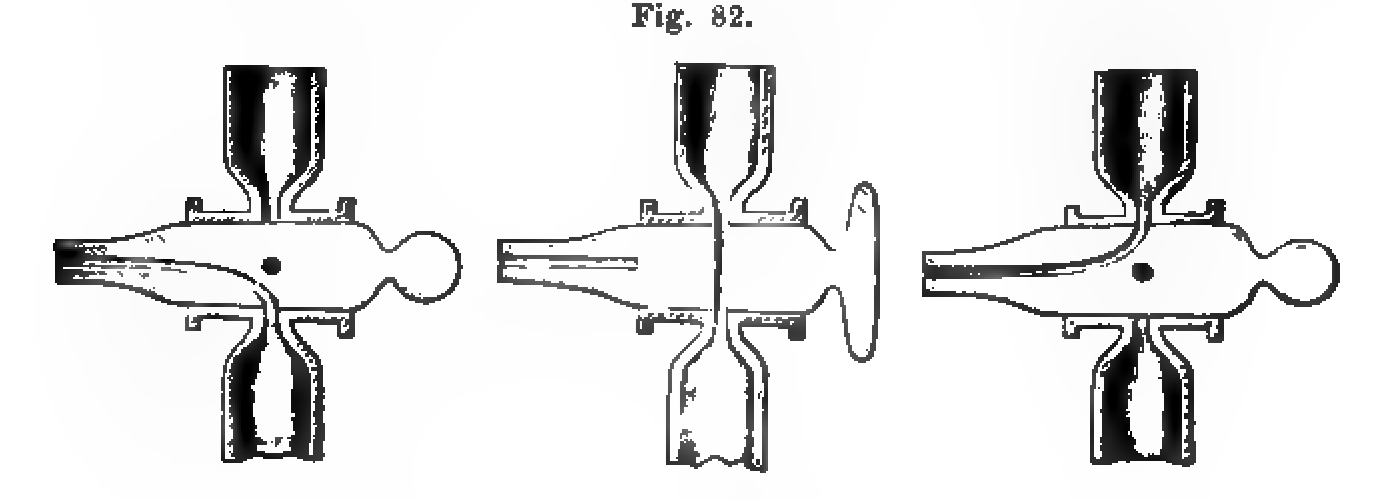
satzrohr des Friedrichs'schen Hahnes. Der Hahn muss auf absolute Dichtheit geprüft werden, indem man durch Heben des Niveaurohres das Messrohr bei geöffnetem Hahn bis an diesen mit Quecksilber füllt, alsdann den Hahn schliesst und das Niveaurohr tief stellt; es darf hierbei auch nach längerer Zeit keine Luft durch den Hahn eingesogen werden. Beim Einfetten des Hahnes (mit Vaselin) darf kein Fett in die Bohrungen hinein und mit der Säure in Berührung kom-

Fig. 81.

men, weil sich sonst beim Arbeiten ein Schaum bildet, der sich sehr langsam absetzt.

Um das Nitrometer mit Quecksilber zu füllen, ohne dass Luftblasen eingeschlossen werden, stellt man das Niveaurohr so hoch, dass sein unteres Ende etwas höher als der Hahn des Messrohres steht, dreht den Hahn so, dass Rohr und Trichter communiciren, und giesst

Fig. 82.



Quecksilber in das Niveaurohr, bis dasselbe eben in den Trichter eingedrungen ist. Auf diese Weise füllt das von unten im Messrohre aufsteigende Quecksilber das Rohr ohne Bildung von Luftblasen an. Man schliesst die Bürette durch die dritte Hahnstellung ab, wobei das im Trichter befindliche Quecksilber durch den Winkler'schen Hahn seitlich abfliesst, während man es beim Friedrichs'schen Hahn durch Neigen des Rohres ausgiessen muss. Dem Winkler'schen Hahn muss

man schliesslich eine schiefe Stellung geben, so dass keine seiner Bohrungen in Thätigkeit tritt.

Um nun mit dem so vorbereiteten Nitrometer eine Nitratbestimmung auszuführen, bringt man die abgewogene Nitratprobe in den Trichter, giebt etwa 0,5 ccm Wasser hinzu, wartet, bis das Nitrat ganz oder zum Theil gelöst ist, senkt das Niveaurohr ein wenig und lässt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes die Lösung und etwaige noch feste Substanz in das Messrohr eintreten, ohne dass Luft nachdringt. Den Trichter spült man zunächst mit möglichst wenig Wasser (0,5 bis 1 ccm) nach und lässt dann noch zweimal je 7 bis 8 ccm reine concentrirte Schwefelsäure in das Rohr einfliessen. Mehr als 1,5 ccm Wasser anzuwenden ist nicht rathsam, weil sich sonst aus der zu verdünnten Schwefelsäure basisches Quecksilbersulfat in Form eines die Ablesung hindernden Schaumes ausscheidet. Nachdem der Hahn geschlossen ist, nimmt man das Messrohr aus der Klemme, neigt es stark und richtet es schnell wieder aufrecht, um durch diese mehrmals wiederholte Operation, sowie durch kräftiges Schütteln die Zersetzung des Nitrates zu bewirken. Alsdann stellt man die Quecksilberkuppen in beiden Rohren annähernd in gleiche Höhe und wartet mindestens $^1/_2$ Stunde zur vollständigen Abkühlung des Apparates.

Bei der nun vorzunehmenden genauen Einstellung des Gases unter Atmosphärendruck ist zu beachten, dass sich über dem Quecksilber im Messrohre eine Flüssigkeitsschicht befindet, welche durch eine äquivalente Schicht Quecksilber im Niveaurohre zu compensiren ist. Nach Lunge kann man erfahrungsgemäss annehmen, dass die specifischen Gewichte der sauren Lösung und des Quecksilbers sich verhalten wie $1 : 6^1/_2$. Demgemäss hat man die Höhe der Säureschicht in Millimetern abzumessen und auf je $6^1/_2$ mm derselben die Quecksilberkuppe im Niveaurohre um 1 mm höher zu stellen als die im Messrohre.

Anstatt die Einstellung des Gases auf Atmosphärendruck, wie vorhin beschrieben, zu bewirken, verfährt man nach De Koninck in der Weise, dass man nach erfolgter Abkühlung die Quecksilberkuppen zunächst gleich hoch stellt, wobei also nach dem vorhin Ausgeführten ein Unterdruck im Messrohre herrscht. Alsdann giesst man einige Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure in den Trichter und öffnet vorsichtig den Hahn, so dass unter dem äusseren Luftdruck eine gewisse Menge Säure in das Messrohr eintritt. Hierauf senkt man das Niveaurohr vorsichtig so lange, bis alle Säure bis auf einige Tropfen aus dem Trichter in das Messrohr eingelaufen ist, befestigt letzteres in dieser Stellung und liest das Gasvolumen, welches jetzt unter Atmosphärendruck steht, ab. Das Ablesen wird dadurch erleichtert, dass die an der inneren Rohrwand herabgelaufene Säure das Rohr gereinigt hat. Gleichzeitig notirt man die Zimmertemperatur t und den Barometerstand b und reducirt das abgelesene Gasvolumen V auf 0^0 und 760 mm Druck entweder mit Hülfe von Tabellen oder nach der Formel:

$$V' = \frac{Vb}{760\,(1 + 0{,}00367\,t)}.$$

Weil das Stickoxyd über der concentrirten Schwefelsäure als trocken zu betrachten ist, so fällt die Correction für die Tension des Wasserdampfes weg. Da 1 ccm NO 0,0013415 g wiegt, so berechnet sich aus dem Gewicht des entwickelten Stickoxyds (0,0013415 V') das Gewicht des in der angewandten Probe enthaltenen Nitrats, z. B. Natriumnitrats, nach der Proportion:

$$\begin{matrix} NO & NaNO_3 \\ 29{,}81 : & 84{,}45 \end{matrix} = 0{,}0013415\,V' : x,$$

woraus

$$x = 0{,}0038\,V'.$$

Der Procentgehalt an Natriumnitrat ergiebt sich daher, wenn die Einwage p war, zu $\frac{0{,}38\,V'}{p}$.

Wie bei jeder gasvolumetrischen Methode wird auch hier die Genauigkeit des Resultates bedingt unter anderem durch die Schärfe, mit welcher das Gasvolumen abgelesen wird. Nun bietet aber die Ablesung einige Schwierigkeit, weil man sie nicht an einer blanken Quecksilberkuppe, sondern an der Oberfläche einer trüben, oft mit Schaum bedeckten Flüssigkeit vornehmen muss. Man kann infolgedessen z. B. mit Bestimmtheit sagen, das Volumen ist nicht kleiner als 49,9 und nicht grösser als 50,1 ccm. Das in Rechnung gezogene Mittel 50 ccm ist somit mit einer Ungewissheit von $\pm$ 0,1 ccm behaftet, welche sich auf den Werth V' überträgt. Der gefundene Procentgehalt wäre demnach:

$$\frac{0{,}38\,(V' \pm 0{,}1)}{p} \text{ oder } \frac{0{,}38\,V'}{p} \pm \frac{0{,}38 \,.\, 0{,}1}{p},$$

also mit einem Fehler von $+ \frac{0{,}38 \,.\, 0{,}1}{p}$ behaftet. Dieser Fehler lässt sich nun dadurch verringern, dass man p grösser nimmt, wodurch V' entsprechend grösser wird, während der absolute Fehler beim Ablesen derselbe (+ 0,1) bleibt. Macht man z. B. die Einwage $= 2\,p$, so wird das Volumen $= 2\,V'$ und der Procentgehalt wird ausgedrückt durch:

$$\frac{0{,}38\,(2\,V' + 0{,}1)}{2\,p} = \frac{0{,}38\,V'}{p} + \frac{0{,}38 \,.\, 0{,}1}{2\,p},$$

woraus ersichtlich, dass der Fehler im Resultate nur die Hälfte des ersteren ist.

Um das Auffangen eines grösseren Volumens von Stickoxyd zu ermöglichen, hat Lunge dem Messrohre speciell für die Salpeteranalysen die in Fig. 67, S. 360 dargestellte Form gegeben (Kugelnitrometer). Das Rohr fasst vom Hahn ab bis etwas über die Kugel

hinab genau 100 ccm und ist weiter bis 130 oder 150 ccm eingetheilt. Man wägt so viel Salpeter ab, dass das uncorrigirte Gasvolumen keinesfalls unter 100 ccm oder über 120 ccm beträgt. Für Natriumnitrat empfiehlt Lunge eine Einwage von 0,35 g. Damit eine solch geringe Menge Substanz eine zuverlässige Durchschnittsprobe darstelle, trocknet man eine grössere Durchschnittsprobe von etwa 20 g Salpeter bei 110°, zerreibt sie äusserst fein, nimmt von diesem Pulver die genaue kleine Durchschnittsprobe für den Versuch und trocknet dieselbe bis zum constanten Gewicht (J. Stroof).

Die Genauigkeit der nitrometrischen Bestimmung kann noch erhöht werden dadurch, dass man nach Lunge die Zersetzung in einem besonderen Schüttelgefässe (Fig. 63, S. 290) und nur die Messung des Gasvolumens im Nitrometer selbst vornimmt. Das Gas befindet sich in diesem Falle über einer reinen Quecksilberkuppe, deren Stand sich mit grösserer Schärfe ablesen lässt, als wenn dieselbe mit Schwefelsäure überschichtet ist.

Anstatt des Nitrometers kann man auch das in Bd. I, S. 395 beschriebene Lunge'sche Gasvolumeter benutzen, wobei das Gasvolumen direct im Normalzustande abgelesen wird.

Lunge empfiehlt noch, sich von dem genauen Inhalte der Kugel des Kugelrohres zu überzeugen, indem man das Rohr umkehrt, die Kugel bis zur Marke mit Quecksilber füllt und das Gewicht des ausgelaufenen Quecksilbers bestimmt; dasselbe soll bei 15° 1356 g betragen.

5. Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in alkalischer Lösung. Wie S. 467 erwähnt, liefern Nitrate, mit Alkalilauge und Aluminium erhitzt, Ammoniak. Die Reaction ist quantitativ und kann auch durch Zink, in Berührung mit Eisen, an stelle von Aluminium bewirkt werden. Als Apparat zur Zersetzung des Nitrats und Destillation des Ammoniaks kann einer der in Fig. 74 oder 75, Bd. I, S. 869, 870 abgebildeten dienen.

Man bringt etwa 0,5 g Nitrat in den Zersetzungskolben, fügt ungefähr 50 g fein granulirtes Zink und 25 g Eisenfeile hinzu; letztere wird zweckmässig vorher gesiebt und im Wasserstoffstrome geglüht, um etwaige organische Substanzen zu zerstören. Alsdann giebt man 50 ccm Kalilauge (etwa 1,2 spec. Gewicht) hinzu und überlässt die Mischung eine Stunde lang sich selbst. Letztere Vorschrift rührt von W. Wolf [1]) her, nach dessen Ansicht bei directem Erhitzen — wohl infolge von Stickstoffentwicklung — zu wenig Ammoniak gefunden wird. Andere erhielten indess auch bei sofortigem Anwärmen gute Resultate [2]).

---

[1]) Chem. Centralbl. 1862, S. 379; Journ. f. prakt. Chem. 89, 93 (1863). — [2]) A. V. Harcourt, Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 14 (1863); Siewert, Ann. d. Chem. u. Pharm. 125, 293 (1863); vergl. auch O. Böttcher, Landwirth. Vers.-Stat. 41, 165 (1892); G. Kühn, ibid. 41, 370 (1892).

Nach einstündiger Einwirkung in der Kälte erhitzt man das Gemisch allmählich zum Sieden und setzt dieses fort, bis alles Ammoniak in die mit überschüssiger $\frac{n}{10}$-Schwefelsäure beschickte Vorlage übergegangen ist. Der aus dem Zink und der Kalilauge sich beständig entwickelnde Wasserstoff hilft das Ammoniak austreiben, was indess auch durch einen mittelst eines Aspirators durchgesaugten Luftstrom beschleunigt werden kann. Auf alle Fälle empfiehlt es sich, gegen Ende einige Tropfen des Destillats gesondert aufzufangen und mit rothem Lackmuspapier oder Nessler's Reagens auf Ammoniak zu prüfen. Schliesslich wird die nicht neutralisirte Säure mit $\frac{n}{10}$-Alkalilauge zurücktitrirt. Bei der Berechnung ist zu beachten, dass 1 Mol. NH_3 aus 1 Mol. HNO_3 entsteht. 1 ccm der durch Ammoniak neutralisirten $\frac{n}{10}$-Säure entspricht demnach 0,006257 g HNO_3 ($H = 1$).

Die Gegenwart von Chloriden und Sulfaten ist ohne Einfluss auf das Resultat. Bei der Analyse von Bleinitrat nach dieser Methode empfiehlt sich ein Zusatz von Kaliumsulfat, um das Blei vorher abzuscheiden. Sind Ammoniumsalze zugegen, so destillirt man das Ammoniak derselben vor der Reduction ab. Bei Gegenwart von stickstoffhaltigen organischen Substanzen versagt die Methode.

Das überschüssige Zink- und Eisenpulver kann nach dem Abwaschen mit Wasser, verdünnter Säure und wiederum mit Wasser zu einem neuen Versuche benutzt werden; die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak erfolgt mit den gebrauchten Metallen ebenso schnell wie mit den frischen, dagegen geben letztere eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung. Durch einen blinden Versuch überzeugt man sich davon, dass das Zinkpulver und die Kalilauge frei sind von Stickstoffverbindungen. Zinkstaub enthält zuweilen Stickstoffverbindungen, welche sich durch Waschen mit Wasser und verdünnter Schwefelsäure nicht entfernen lassen. Die Kalilauge enthält häufig Nitrate und Nitrit.

Mit Zink allein ist die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak unvollständig, wie schon Harcourt (loc. cit.) fand. Anstatt eines Gemisches von Zink- und Eisenpulver kann man auch schwach verkupfertes Zink anwenden (vergl. S. 366). Aluminium bewirkt die Reduction allein ohne Gegenwart eines anderen Metalles; die Operation nimmt jedoch zu lange Zeit in anspruch.

A. Devarda[1]) hat statt der vorhin erwähnten Metalle bezw. Metallgemische eine Legirung von Aluminium, Zink und Kupfer empfohlen, welche den Vortheil hat, dass sie wie Glas zu Pulver zerstossen werden kann und die Reduction in viel kürzerer Zeit bewirkt als ein Metallgemisch.

---

[1]) Chem.-Ztg. 16, 1952 (1892).

Man schmelzt im hessischen Tiegel 50 Thle. Kupfer, fügt 45 Thle. Aluminium und zuletzt 5 Thle. Zink hinzu. Später [1]) gab Devarda eine Legirung von 39 Proc. Cu, 59 Proc. Al und 2 Proc. Zn an, welche rascher wirkt und von der Lauge energischer angegriffen wird. Nach diesem Autor verfährt man zur Analyse eines Alkalinitrats derart, dass man 10 g Substanz zu 1 Liter auflöst, 50 ccm der Lösung (= 0,5 g Salz) in einen 600 bis 1000 ccm fassenden Erlenmeyer-Kolben bringt, etwa 150 ccm Wasser, 5 ccm Alkohol, 20 ccm Kalilauge (spec. Gewicht 1,3) und zuletzt 2 g der gepulverten Legirung hinzufügt. Der Destillirapparat wird vervollständigt durch einen Aufsatz zum Zurückhalten von emporgespritzter Lauge, und ein einfaches Ableitungsrohr ohne Wasserkühlung, dessen Spitze in die titrirte Säure der Vorlage taucht.

Der in beschriebener Weise beschickte Zersetzungskolben wird sofort mit dem Aufsatze verschlossen und etwa $^1/_2$ Stunde lang gelinde erwärmt, wonach die Zersetzung beendet ist. Alsdann wird das Ammoniak abdestillirt, anfangs, so lange noch Zink vorhanden ist, langsam, danach aber unter lebhaftem Sieden. Die ganze Operation dauert etwa eine Stunde. Sobald alles Ammoniak übergetrieben ist, zieht man die Spitze des Kühlrohres aus der Säure heraus und unterhält die Destillation noch kurze Zeit, um das Rohr von innen auszuspülen.

Bezüglich der Anordnung des Apparates, welche beliebig abgeändert werden kann, ist nur darauf zu achten, dass keine Lauge mit übergerissen wird. J. Stocklasa [2]), welcher dies Verfahren nach Devarda geprüft und als bewährt befunden hat, benutzt als Kolbenaufsatz ein kurzes, weiteres, mit Glasperlen gefülltes Rohr; die Glasperlen werden durch einen mit grossen Löchern versehenen Platinconus zurückgehalten, und auf das Rohr ist noch ein Arnold'sches Zweikugelrohr (Fig. 75, Bd. I, S. 870) gesetzt, von welchem das Kühlrohr abgeht. Derselbe Autor wendet an stelle des gläsernen Erlenmeyer-Kolbens einen solchen aus Kupfer an, erzielt dadurch leichtere Reduction der Salpetersäure und schnellere Destillation des Ammoniaks.

Der Alkoholzusatz wurde von Siewert (loc. cit.) empfohlen, um die Gefahr des Uebersteigens der siedenden Flüssigkeit zu beseitigen.

6. Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in saurer Lösung. Diese vielfach versuchte Methode hat erst zu günstigen Resultaten geführt, seitdem K. Ulsch [3]) die Reduction durch Eisen und Schwefelsäure empfohlen hat:

$$2\,KNO_3 + 8\,Fe + 10\,H_2SO_4$$
$$= K_2SO_4 + 8\,Fe(SO_4) + (NH_4)_2SO_4 + 6\,H_2O.$$

---

[1]) Chem. Centralbl. 1897, II, S. 64. — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 161. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 30, 175 (1891).

Das bis dahin fast immer benutzte Zink giebt Anlass zur Bildung von salpetriger Säure, welche durch ihre leichte Zersetzbarkeit Stickstoffverluste verursacht. Mit Eisen dagegen geht die Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak glatt, ohne Auftreten von Zwischenproducten vor sich, und das dabei gebildete, stark reducirende Ferrosulfat befördert die Umwandlung in hohem Grade. Von Einfluss auf den Verlauf der Operation ist die Form, in welcher das Eisen angewandt wird. Eisendraht giebt selbst beim Erwärmen der Lösungen ein wenig günstiges Resultat. Feinpulveriges Eisen bewirkt bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsame, wenn auch schliesslich vollständige Reduction. Durch Steigerung der Temperatur kann aber die Reaction innerhalb weniger Minuten zu Ende geführt werden. Am besten eignet sich das käufliche, im Wasserstoffstrome reducirte Eisen (Ferrum reductum), welches, wenn es auch meist in geringem Grade oxydhaltig ist, doch stets gute Resultate giebt. Präparate jedoch, welche durch schlechte Aufbewahrung gelitten haben und schon durch ihre braune Farbe, besonders aber beim Aufschlämmen mit Wasser, einen bedeutenden Oxydgehalt verrathen, sind nicht zu verwenden. Das als Ferrum pulveratum bezeichnete Präparat wirkt schon in der Kälte sehr heftig, enthält aber gewöhnlich Stickstoff.

Ein fernerer Vorzug des Eisens gegenüber dem Zink besteht darin, dass der in der Flüssigkeit enthaltene Ueberschuss des Eisenpulvers bei dem Abtreiben des Ammoniaks das Sieden erleichtert.

L. Brandt[1]) hat darauf aufmerksam gemacht, dass Ferrum hydrogenio reductum puriss. im Handel vorkommt, welches beim Auflösen in Schwefelsäure und darauf folgender Destillation mit Natronlauge bestimmbare Mengen von Ammoniak liefert. Bei directer Destillation des Präparates mit Lauge wird kein Ammoniak erhalten; eine Reinigung desselben findet durch Glühen im Wasserstoffstrome, nicht aber durch Waschen mit Wasser, Alkohol oder Aether statt. Es folgt hieraus die Nothwendigkeit, das Eisenpräparat stets durch einen blinden Versuch zu prüfen.

Die Einzelheiten der Salpetersäurebestimmung nach dieser Methode sind S. 138 beschrieben. Zu einer Analyse des Chilisalpeters wendet man etwa 0,5 g Substanz in etwa 20 ccm Wasser gelöst, 5 bis 8 g Eisen und 10 ccm Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,35) und einen $^1/_2$-Literkolben an und verfährt wie loc. cit. angegeben.

7. **Bestimmung der Salpetersäure aus dem Wasserstoffdeficit nach K. Ulsch.** Die der Methode zu grunde liegende Reaction ist dieselbe wie bei der vorhergehenden Methode, nämlich die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak bezw. Ammoniumsulfat durch ein Eisen-Kupferpaar und Schwefelsäure.

Die Messung ist aber eine gasvolumetrische und besteht darin,

[1]) Chem.-Ztg. 23, 22 (1899).

das Wasserstoffvolumen zu ermitteln, welches eine bestimmte Menge Schwefelsäure mit überschüssigem Eisen einmal allein, dann aber in Gegenwart des Nitrats entwickelt. Die Methode ist S. 141 ausführlich beschrieben.

8. Bestimmung der Salpetersäure auf jodometrischem Wege (Zersetzung des Nitrats mit gasförmigem Chlorwasserstoff). L. L. De Koninck und A. Nihoul[1]) gründen eine jodometrische Methode auf folgende Reaction. Behandelt man ein Nitrat mit Salzsäure im Ueberschuss, so können zwischen der Salzsäure und der in erster Linie sich bildenden Salpetersäure folgende Reactionen eintreten:

A. $3\,HCl + HNO_3 = NO + 2\,H_2O + 3\,Cl.$

B. $3\,HCl + HNO_3 = NOCl + 2\,H_2O + 2\,Cl.$

C. $HCl + HNO_3 = NO_2Cl + H_2O.$

Die in Gleichung B. und C. enthaltenen Stickstoffverbindungen verleihen dem Königswasser seine röthliche Färbung; unter den unten beschriebenen Versuchsbedingungen aber zersetzen sich dieselben mit der Salzsäure derart, dass nur Stickoxyd und Chlor (nach Gleichung A.) entweichen. Indem diese Gase durch vorgelegte Jodkaliumlösung streichen, scheidet das Chlor die ihm äquivalente Menge Jod aus, welche mit Thiosulfat gemessen wird.

Der Apparat Fig. 83 (s. f. S.) besteht aus dem Zersetzungskölbchen *D* von 30 bis 50 ccm Inhalt, in welches durch den Stopfen ein bis fast zur Oberfläche der Flüssigkeit reichendes, zur Spitze ausgezogenes Gaseinleitungsrohr *C* eingeführt ist. Letzteres steht mit einem Apparate zur Entwicklung von Salzsäuregas in Verbindung und besitzt eine Abzweigung *B*, durch welche aus einem nicht gezeichneten Kipp'schen Apparate Kohlendioxyd eingeleitet werden kann.

Die aus dem Kolben entweichenden Gase werden durch zwei Volhard'sche Waschflaschen *E*, *F* geleitet, welche mit Jodkaliumlösung beschickt sind. Das Einleitungsrohr geht in der ersten Flasche *E* bis zur Oberfläche der Lösung, um eine Berührung des Chlors mit dem Stopfen so viel als möglich zu verhüten. Am zweckmässigsten sind überhaupt Apparate mit Glasschliffen. Die Flasche *E* wird durch Einstellen in Wasser kühl gehalten, um Jodverflüchtigung zu vermeiden. An die Flasche *F* schliesst sich ein Glasrohr, welches durch den zweifach durchbohrten Stopfen eines Erlenmeyer-Kolbens geht und einige Millimeter tief unter Quecksilber taucht, damit der Eintritt von Luft in die Jodkaliumlösung vermieden wird.

Man bringt das abgewogene Nitrat in den Kolben, fügt auf je 0,1 g desselben nicht mehr als 2 bis 3 ccm Wasser hinzu und leitet einen durch Schwefelsäure gewaschenen raschen Strom von Kohlendioxyd (s. unten) durch den Apparat, bis alle Luft aus demselben ent-

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 477.

fernt ist. Hiervon überzeugt man sich, indem man das aus dem Quecksilbergefässe austretende Gas über Kalilauge auffängt, wobei sich keine Luftblase über der Lauge ansammeln darf.

Alsdann beginnt man mit dem Einleiten des Salzsäuregases und sättigt damit die Flüssigkeit des Kölbchens, ohne von aussen zu erwärmen. Hat man nicht mehr als die angegebene Wassermenge zugegeben, so genügt die durch Absorption des Salzsäuregases erzeugte Hitze, um die Reaction einzuleiten. Wenn nicht, so erwärmt man sehr schwach, aber erst, nachdem die Lösung mit Salzsäuregas gesättigt ist.

Die Flüssigkeit nimmt dabei eine intensiv gelbe Färbung an, und es entweichen Gasblasen. Während der ganzen Operation unterhält man einen leichten Strom von Kohlendioxyd, um das gebildete Chlor auszutreiben und das Eintreten von Luft am Ende des Apparates zu vermeiden.

Ist die Reaction im Kolben beendet, was man daran erkennt, dass sich keine Gasblasen mehr entwickeln und die Gelbfärbung verschwunden ist, so erwärmt man zunächst schwach, zuletzt bis zum Kochen der Lösung. Man kann das Erhitzen selbst bis zum Ein-

trocknen des Rückstandes fortsetzen, wobei man fortwährend Kohlendioxyd hindurchleitet, um die letzten Reste von Chlor in das Jodkalium überzuführen.

Das ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfatlösung titrirt und der Berechnung die Formel A. zu grunde gelegt, wonach also 3 Atome Chlor oder 3 . 125,9 Gewthle. Jod 62,57 Gewthln. HNO_3 ($H = 1$) entsprechen. Demnach entspricht 1 ccm $\frac{n}{10}$-Thiosulfat (24,646 g $Na_2S_2O_3 + 5H_2O$ im Liter):

0,002086 g HNO_3,
0,003348 g KNO_3,
0,002815 g $NaNO_3$,
0,000464 g N.

Bemerkungen. Von grösster Wichtigkeit bei diesem Verfahren ist die gänzliche Abwesenheit von Luft in dem Apparate, weil sonst der Sauerstoff mit dem Stickoxyd nitrose Gase bilden und diese aus dem Jodkalium Jod frei machen würden. Zu diesem Ende müssen die zur Entwicklung des Kohlendioxyds dienenden Marmorstückchen nach der Bd. I, S. 98 angegebenen Vorschrift von Luft befreit werden [1]. Ferner muss die zur Zersetzung des Marmors benutzte verdünnte Chlorwasserstoffsäure vorher ausgekocht und unter Luftabschluss abgekühlt werden. Die Säure muss so weit verdünnt sein, dass sie bei der Marmorzersetzung keine Dämpfe abgiebt; denn diese würden vor der vollständigen Entfernung der Luft auf das Nitrat einwirken und die vorhin erwähnte fehlerhafte Jodausscheidung veranlassen.

Zur Verbindung des Kolbens mit den Entwicklungsapparaten für Kohlendioxyd und Salzsäuregas müssen lange Kautschukschläuche vermieden werden, da dieselben vermöge der Diffusion Luft in den Apparat eintreten lassen.

Es wurde oben auf die passende Menge des zum Lösen des Nitrats erforderlichen Wassers hingewiesen. Ist zu viel Wasser vorhanden, so dauert die Sättigung desselben mit Salzsäuregas länger, und in der verdünnten Lösung beginnt die Reaction nicht von selbst, sondern muss von Anfang an durch Erwärmen unterstützt werden. Genügt hingegen die Wassermenge nicht zum Auflösen des Nitrats, so wird letzteres schwieriger zersetzt, und die Menge der gebildeten flüssigen Salzsäure ist im Verhältniss zu der zu zersetzenden Salpetersäure zu gering. Man unterhält auch am besten während der ganzen Operation einen schwachen Salzsäuregasstrom, um sicher zu sein, dass Salzsäure stets im Ueberschuss vorhanden ist und keine unzersetzte Salpetersäure überdestillirt.

---

[1] Nach Kreussler [Landw. Vers.-Stat. 31, 207 (1884)] enthält auf diese Weise dargestelltes Gas noch $^1/_{2500}$ seines Volumens an Luft, welche indess hier ohne Bedeutung ist.

Durch die Aufnahme des überschüssigen Chlorwasserstoffgases wird in der Jodkaliumlösung Jodwasserstoffsäure frei; damit diese in Berührung mit der Luft keine Jodabscheidung erleidet, muss die Titration mit Thiosulfat möglichst schnell vollzogen und ein zu grosser Ueberschuss an Jodkalium vermieden werden. Die in der Lösung vorhandene freie Salzsäure stört die Titration mit Thiosulfat nicht, wie die genannten Autoren durch besondere Versuche festgestellt haben.

Zur Entwicklung von Salzsäuregas in der Kälte ist der Apparat von Norblad (Fig. 83) sehr bequem, in welchem festes Chlorammonium durch concentrirte Schwefelsäure zersetzt wird. De Koninck's Apparat ist dem Norblad'schen ähnlich [1]). Die eigenthümliche Form des Apparates hat darin ihre Begründung, dass die gebildete Lösung von Ammoniumsulfat leichter ist als die Schwefelsäure. In Ermangelung dieser Apparate lässt sich ein continuirlicher Strom von Salzsäuregas auch auf die Weise erzielen, dass man concentrirte Schwefelsäure in höchst concentrirte Salzsäure tropfen lässt.

Das Verfahren ist naturgemäss nicht anwendbar in Gegenwart oxydirender Stoffe, wie Nitrite, Chlorate, Jodate, Chromate, ebenso wenig in Gegenwart von reducirenden Substanzen, während die Anwesenheit von Carbonaten, Chloriden, Bromiden und selbst Jodiden der Anwendung nicht entgegensteht.

J. F. Pool [2]) wendet dasselbe Princip in der Weise an, dass er die nitrathaltige Substanz mit einem Ueberschuss von Chlornatrium in einem Erlenmeyer-Kolben zur Trockne verdampft und das Salzgemisch unter Durchleiten von Kohlendioxyd mit concentrirter Schwefelsäure zersetzt. Zuletzt wird mit Wasser verdünnt und alles Chlor durch Kochen ausgetrieben.

9. Zersetzung des Nitrats mit flüssiger Chlorwasserstoffsäure und Manganochlorid. Um die Anwendung eines Apparates zur Darstellung von gasförmigem Chlorwasserstoff zu umgehen, haben F. A. Gooch und H. W. Gruener [3]) die vorhergehende Methode in der Weise modificirt, dass sie das Nitrat mit einer gesättigten Lösung von Manganochlorid in concentrirter Chlorwasserstoffsäure zersetzen.

Löst man krystallisirtes Manganochlorid ($MnCl_2 + 4\,H_2O$) in concentrirter Chlorwasserstoffsäure unter Erwärmen bis zur Sättigung auf, so erhält man eine grünlich gefärbte Lösung. Fügt man zu dieser Lösung eine geringe Menge eines Nitrats und erwärmt, so färbt sie sich je nach der Menge des Nitrats dunkelgrün, braun bis schwarz, nimmt aber bei fortgesetztem Erhitzen wieder die ursprüngliche helle Färbung an. Die Erscheinung hat Aehnlichkeit mit der Zersetzung der Nitrate durch eine saure Lösung von Ferrosulfat (Auflösung des

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 467 (1880). — [2]) Nederl. Tijdschr. Pharm. 11, 171 (1899). — [3]) Amer. Journ. of Science [3] 44, 117 (1892).

Stickoxyds im überschüssigen Ferrosalz), mit dem Unterschiede, dass von dem Ferrosalz eine entsprechende Menge zu Ferrisalz oxydirt wird, während die bei der Reaction gebildeten höheren Manganchloride bei fortgesetztem Erhitzen unter Chlorabgabe zerfallen, so dass schliesslich wieder Manganochlorid zurückbleibt. Die Empfindlichkeit der Reaction beträgt etwa 1 Thl. Kaliumnitrat in 60000 Thln. der Lösung. Chlorate, Peroxyde und andere, mit Salzsäure Chlor entwickelnde Substanzen dürfen natürlich nicht zugegen sein. Damit die Reaction quantitativ verläuft, also das Nitrat vollständig zersetzt wird, darf die Lösung nicht mit mehr als einem Drittel ihres Volumens an Wasser verdünnt werden.

Als Apparat kann man einen beliebigen, zu jodometrischen Bestimmungen dienenden Destillationsapparat benutzen, z. B. den S. 488 abgebildeten. Erforderlich ist nur, dass das freie Chlor nicht mit Kautschuk in Berührung kommt, dass kein Jod aus der vorgelegten Jodkaliumlösung durch Verflüchtigung verloren geht und dass weder Luft im Apparate vorhanden ist noch von rückwärts in die Jodkaliumlösung eintreten kann.

Als Destillirgefäss lässt sich zweckmässig der mit Glasschliffen versehene Apparat von Jannasch (Bd. I, S. 107, Fig. 7, *F*) benutzen. Die erste Vorlage enthält etwa 3 g Jodkalium, die zweite 1 g, die dritte, welche nur zum Abschluss gegen die Luft dient, wird mit ganz verdünnter Jodkaliumlösung gefüllt. Nachdem der Apparat zusammengestellt ist, bringt man die Manganlösung, darauf das Nitrat ein, leitet sofort Kohlendioxyd (vergl. S. 489) hindurch, und nach Entfernung der Luft beginnt man die Destillation und führt dieselbe fort, bis fast alle Flüssigkeit überdestillirt ist. Im übrigen verfährt man nach S. 489.

Bestimmung des Stickstoffs in den künstlichen Düngemitteln.

Die Stickstoff enthaltenden künstlichen Düngemittel sind in erster Linie die Guanos, ferner die Knochenmehle, sowie die aus thierischen Substanzen erhaltenen Mehle, wie Fleisch-, Blutmehl etc., und die Guano- und Knochenphosphate.

Im rohen Peruguano kommt der Stickstoff in drei verschiedenen Formen vor, nämlich als organischer Stickstoff, als Ammoniak- und als Salpeterstickstoff. Andere Düngerarten enthalten nur einzelne der genannten Formen. Neben der Bestimmung des Gesammtstickstoffs wird häufig die Bestimmung im einzelnen gefordert.

Ueber die Art und Weise, diese verschiedenen Stickstoffformen neben einander zu bestimmen, lässt sich im allgemeinen folgendes sagen. Der Stickstoff der Ammoniumsalze wird durch Destillation der Substanz mit Magnesiumoxyd in der Form von Ammoniak ausgetrieben und in titrirter Schwefelsäure aufgefangen. Man kann die

Ammoniumsalze auch durch Natriumhypobromit zersetzen und den frei gewordenen Stickstoff im Azotometer messen (s. weiter unten).

Der Stickstoff der Nitrate wird meist durch Reduction der letzteren in Ammoniak umgewandelt; von dem hierbei gefundenen Gesammtammoniak muss alsdann die wie vorhin bestimmte Menge aus den Ammoniumsalzen abgezogen werden. Es sind indess auch directe Methoden zur Nitratbestimmung gebräuchlich, wie solche vorhin beschrieben wurden und im Nachstehenden noch angeführt werden.

Der Stickstoff der organischen Substanzen wird gefunden, indem man den Gesammtstickstoff bestimmt und von diesem den Ammoniak- und Nitratstickstoff abzieht.

Die Bestimmung des Gesammtstickstoffs erfolgt nach der Kjeldahl'schen Methode [1]), nach welcher die Substanz so lange mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt wird, bis aller organische Stickstoff in Ammoniumsulfat übergeführt ist. Hierbei bleibt der etwa schon vorhandene Ammoniakstickstoff unverändert. Der Nitratstickstoff jedoch würde bei dieser Behandlung in Form von Salpetersäure oder von niederen Stickstoffoxyden ausgetrieben, weshalb bei Anwesenheit von Nitraten eine modificirte Kjeldahl'sche Methode benutzt wird.

Bestimmung des Gesammtstickstoffs nach der Kjeldahl'schen Methode.

a) In nitratfreien Substanzen. Das Princip der Kjeldahl-schen Methode (vergl. auch S. 166) besteht, wie schon angedeutet, in der Umwandlung des organischen Stickstoffs in Ammoniumsulfat durch Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure. H. Wilfarth [2]) fand zuerst, dass die Zersetzungsdauer durch einen Zusatz von Metalloxyden erheblich abgekürzt wird. Als solche Zusätze benutzt man entwässerten Kupfervitriol, Quecksilberoxyd oder auch metallisches Quecksilber. Letzteres übertrifft alle anderen Zusätze an Wirksamkeit. Da die Quecksilbersalze indess die Eigenschaft haben, mit dem Ammoniumsalz Mercurammoniumverbindungen zu bilden, welche durch die nachträglich zugesetzte Natronlauge nicht zersetzt werden, so war man anfänglich genöthigt, das gesammte Quecksilber durch Zusatz von Schwefelkalium in Form von Quecksilbersulfid auszufällen. Um das durch den Quecksilberniederschlag bedingte Stossen der Flüssigkeit bei der Destillation zu vermeiden, fügte man granulirtes Zink hinzu. O. Böttcher [3]) zeigte nun, dass die Mercurammoniumverbindungen durch eine starke Entwicklung von Wasserstoff in statu nascendi leicht und vollständig zersetzt werden, dass man also das Schwefelkalium durch

---

[1]) J. Kjeldahl, Carlsberg Laborat. bei Kopenhagen, März 1883: Neue Methode zur Bestimmung des Stickstoffs in organischen Körpern [Zeitschr. f. anal. Chem. 22, 366 (1883)]. — [2]) Chem.-Ztg. 9, 286, 502 (1885). — [3]) Landw. Vers.-Stat. 41, 170 (1892).

Zinkstaub ersetzen und hierdurch die Destillation bedeutend erleichtern kann. C. Arnold und K. Wedemeyer[1]) empfehlen dieses Verfahren ebenfalls.

Das Verfahren, wie es an der Landwirthschaftlichen Versuchsstation Möckern seit vielen Jahren ausgeführt wird, besteht nach Böttcher[2]) in folgendem.

Man bereitet die Schwefelsäure durch Auflösen von 200 g Phosphorpentoxyd in 1 Liter concentrirter Schwefelsäure von 1,84 spec. Gewicht und prüft das Gemisch auf Stickstoff. In ein Kölbchen von böhmischem Glase[3]) (etwa 150 ccm Inhalt) bringt man 1 g der fein zertheilten Substanz, giebt etwa 1 g Quecksilber (vergl. S. 497) und 25 ccm der obigen Schwefelsäure hinzu, und stellt das Kölbchen schief auf ein Drahtnetz. (Ueber einen Zusatz von Kaliumsulfat siehe unter „Bemerkungen".) Um die Säuredämpfe zu condensiren und Verspritzen zu vermeiden, hängt man in den Kolbenhals ein Stück Glasrohr, welches in eine lange, unten zugeschmolzene Spitze ausgezogen ist. Man erwärmt zunächst schwach, später bis zum lebhaften Sieden und setzt dieses so lange fort, bis der Inhalt vollständig klar erscheint. Je nach der Natur der Substanz erfordert die Zersetzung $^1/_2$ oder (bei Fleischmehl, Blutmehl) 2 bis 3 Stunden, weshalb man bei allen schwer zersetzbaren Substanzen der Sicherheit wegen mindestens 3 Stunden kochen soll. Nach C. Arnold[4]) kann man sich von der genügenden Oxydation auf die Weise überzeugen, dass man der heissen Mischung einige Körnchen Kaliumpermanganat zusetzt; dieselben müssen genügen, die Flüssigkeit dauernd violett oder grün zu färben.

Den erkalteten Inhalt des Kolbens spült man mit etwa 200 ccm Wasser in einen Destillirkolben von etwa 500 ccm, fügt 100 ccm ammoniak- und nitratfreie Natronlauge von 32° Bé., ferner 1 bis 1,5 g Zinkstaub hinzu und destillirt das Ammoniak in vorgelegte titrirte Schwefelsäure über, deren Ueberschuss zurücktitrirt wird (Bd. I, S. 870).

Bemerkungen zu vorstehendem Verfahren. Zu Substanzen, welche bei der Aufschliessung mit Schwefelsäure stark schäumen, fügt man ein Stückchen Paraffin in der Grösse eines Hanfsamenkorns hinzu. Man kann auch den Aufschliessungsprocess gleich in dem grösseren Destillirkolben vornehmen und dadurch das Umfüllen ersparen; nur dauert die Erhitzung dabei etwas länger.

Ob die Destillation des Ammoniaks mit oder ohne Kühlung erfolgt, ist gleichgültig; im letzteren Falle muss das Ende des Kühlrohres in die Säure eintauchen und ein Zurücksteigen der Säure ver-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 525 (1892). — [2]) Vergl. Lunge-Böckmann, Chem.-techn. Unt.-Meth. II, S. 379 (1899). — [3]) Die Kölbchen werden, wie schon Jodlbauer [Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 93 (1887)] fand, durch die Phosphorsäure sehr stark angegriffen und in kurzer Zeit unbrauchbar. — [4]) Arch. Pharm. [3] 24, 785 (1886).

mieden werden. Auf alle Fälle ist es rathsam, die äussere Luft über der Säure in den Vorlagen durch einen mit Nessler's Reagens befeuchteten Glasstab zu prüfen, da namentlich bei Beginn der Destillation die mit Ammoniak geschwängerte Luft beim Durchstreichen durch die Säure etwas Ammoniak mitreissen kann.

Eine Verflüchtigung oder Zersetzung des gebildeten Ammoniumsulfats durch Erhitzen mit der concentrirten Schwefelsäure tritt nach B. Proskauer und M. Zülzer[1]) nicht ein, wenn man vermeidet, dass Stellen des Glases, wohin Partikelchen der siedenden Flüssigkeit gespritzt sind, direct von der Flamme getroffen werden. Verluste an Stickstoff durch chemische Umsetzungen während der Digestion können aber dann eintreten, wenn man gleich von Anfang an stark erhitzt, anstatt durch allmähliches Erhitzen die Substanz sich zuerst in der Säure lösen zu lassen.

Die bei jeder Ammoniakdestillation nöthige Vorsicht, das Uebergehen von Alkalilauge zu verhindern, ist hier um so mehr zu beobachten, als die durch den Zinkstaub verursachte starke Wasserstoffentwicklung die Bildung eines feinen Flüssigkeitsstaubes veranlasst, welcher schwer zurückzuhalten ist (E. Bosshard)[2]). Kjeldahl[3]) hat zu diesem Zweck den in Fig. 84 abgebildeten Aufsatz für den Destillirkolben empfohlen. Es ist dies in der Hauptsache eine Kempf'sche Waschflasche mit seitlichem, durch Schlauchstück und Glasstab verschliessbarem Ansatzrohre. Durch letzteres werden vor Beginn der Destillation einige Tropfen Wasser eingebracht, durch welche die Wasser- und Ammoniakdämpfe streichen und so von mitgerissenem Alkali befreit werden. Ammoniak wird darin nicht zurückgehalten, weil die heissen Wasserdämpfe den Inhalt der Waschflasche beständig im Sieden erhalten. Die obere Kugel wird zweckmässig mit gekrümmtem Austrittsrohre (nach Arnold) versehen. In den meisten Fällen wird indess mit einem nur aus der oberen Kugel bestehenden Aufsatze gearbeitet. Hierzu ist jedoch zu bemerken, dass nach Kjeldahl's Erfahrungen selbst bei vielfach gebogener und auf eine lange Strecke aufwärts gerichteter Leitung der Dämpfe dennoch kleine Mengen von Flüssigkeit mitgerissen werden können.

Fig. 84.

Der Apparat hat den Uebelstand, dass das sich immer mehr ansammelnde Condenswasser nicht in den Kolben zurückfliessen und schliesslich mit übergerissen werden kann.

O. Foerster[4]) hat zu demselben Zweck den in Fig. 85 abge-

[1]) Zeitschr. f. Hygiene 7, 186 (1889). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 199 (1885). — [3]) Ibid 29, 461 (1890). — [4]) Chem.-Ztg. 23, 197 (1899).

bildeten Aufsatz construirt, bei welchem das Condenswasser in den Kolben zurückfliessen kann. Das Rohr a ist in den eingeschliffenen Stopfen des Destillirkolbens eingeschmolzen und umgiebt das fast bis zum Boden des Kolbens reichende Rohr d. In dem Raume zwischen beiden Rohren steigen die Dämpfe auf und gelangen in die Kugel b, aus welcher sie nur durch die am unteren Theile der Kugel angebrachten Oeffnungen entweichen können. Nachdem sich im Glasrohre c so viel Wasser verdichtet hat, dass die Oeffnungen davon bedeckt sind, werden die Dämpfe durch das Condenswasser gewaschen. Sobald die Oberfläche des letzteren bis zur oberen Oeffnung des Rohres d gestiegen ist, fliesst das Wasser durch dieses Rohr in den Kolben zurück. Foerster empfiehlt zum Einfetten eingeschliffener Glasstopfen an diesen Apparaten eine Mischung von gleichen Theilen Ceresin und Vaselin.

Fig. 85.

Eine zweite Fehlerquelle für zu hohe Resultate fand Kjeldahl (loc. cit.) darin, dass Glasbestandtheile durch die heissen Gase aufgelöst und in das Destillationsrohr übergeführt werden, ein Uebelstand, welchen er durch Anwendung eines Kühlrohres aus Zinn umgeht.

Von Substanzen, welche sich schlecht zerkleinern lassen, wägt man 3 bis 5 g ab, kocht mit 50 bis 60 ccm Schwefelsäure und 2 bis 3 g Quecksilber, verdünnt nach erfolgter Lösung auf 300 ccm und benutzt 100 ccm der Lösung zur Destillation mit Natronlauge und Zinkstaub.

Als Indicator bei der Rücktitrirung der überschüssigen Schwefelsäure wird vielfach Congoroth vorgezogen, weil dasselbe durch etwaigen Carbonatgehalt der Lauge nicht beeinflusst wird. Man schüttelt 2 g Congoroth mit 500 ccm 50 procentigem Alkohol, bis alles gelöst ist, und verdünnt mit 500 ccm Wasser. Von dieser Lösung fügt man etwa 2 ccm zu der zu titrirenden Säure hinzu, welche dadurch blau gefärbt wird, und titrirt mit Natronlauge bis zum Uebergange von Blau in Ziegelroth. Lunge zieht die Anwendung von Methylorange als Indicator vor.

J. W. Gunning[1]) hat einen Zusatz von Kaliumsulfat zu der concentrirten Schwefelsäure beim Aufschliessungsprocess zweckmässig gefunden, indem er von der Thatsache ausgeht, dass in dem Maasse, als der Verkohlungsprocess fortschreitet, die Schwefelsäure theils durch Verflüchtigung, theils durch Verbindung mit dem sich bildenden Wasser schwächer wird. Kaliumsulfat bildet mit der Schwefelsäure saure

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 188 (1889).

Salze, welche beim Erhitzen leichter Wasser als Säure abgeben, und doch wie kochende Schwefelsäure zersetzend und oxydirend wirken. Dieser Zusatz hat sich bewährt. Die meisten Vorschriften enthalten jedoch mehrere der die Aufschliessung beschleunigenden Substanzen. So empfiehlt K. Wedemeyer[1]) eine Mischung von 20 ccm Phosphor-Schwefelsäure (s. oben) mit 1 g Quecksilber und 10 bis 15 g Kaliumsulfat. Bei Substanzen, welche nicht schäumen, setzt man das Kaliumsulfat sofort hinzu; im anderen Falle kocht man zuerst kurze Zeit mit der Säure und dem Quecksilber bis zur Auflösung der Substanz, und fügt alsdann das Sulfat hinzu. Sobald die Flüssigkeit farblos geworden, ist die Aufschliessung beendet, meistens nach einer halben Stunde; man lässt 5 bis 10 Minuten lang abkühlen, verdünnt mit Wasser und führt die Lösung in den Destillationskolben über.

b) Bestimmung des Gesammtstickstoffs in nitrathaltigen Substanzen (Modificationen der Kjeldahl'schen Methode). Wie S. 492 angedeutet, lässt sich die Kjeldahl'sche Methode in der bis hierhin beschriebenen Form nicht zur Bestimmung von Nitrat oder nitrathaltigen Substanzen benutzen. Dieses wurde erst möglich durch die von M. Jodlbauer[2]) angegebene Modification, deren Princip darin besteht, den Nitratstickstoff durch Zusatz von Phenol zur Schwefelsäure in Nitrophenol überzuführen und dieses durch Amidirung mit Zinkstaub in Amidophenol umzuwandeln; der Stickstoff des Amidophenols lässt sich alsdann durch Kochen mit Schwefelsäure in Ammoniumsulfat verwandeln und auf gewöhnliche Weise bestimmen.

O. Foerster[3]) fand bei der Anwendung dieser Methode auf Nitrate stets 0,3 bis 0,5 Proc. Stickstoff zu wenig. Der Grund für diese Verluste ist darin zu suchen, dass kleine Mengen von Salpetersäure (vielleicht infolge von zu starker Verdünnung durch das bei Bildung der Phenolsulfonsäure entstehende Wasser) nicht mehr nitrirend auf das Phenol wirken und daher beim Erhitzen verflüchtigt werden. Foerster setzt nun nach der Nitrirung des Phenols Natriumthiosulfat hinzu, welches bei Gegenwart der Schwefelsäure den noch nicht zersetzten Antheil der Salpetersäure in Nitrosulfosäure (Nitrosylschwefelsäure, in der Schwefelsäurefabrikation als Bleikammerkrystalle bekannt, vergl. S. 457), überführt:

$$4\,HNO_3 + 4\,H_2SO_4 + Na_2S_2O_3$$
$$= 4\left.\begin{matrix}NO_2\\HO\end{matrix}\right\}SO_2 + 2\,NaHSO_4 + 3\,H_2O.$$

Dieser Körper ist als Stickstoffverbindung unter gewöhnlichen Umständen sehr beständig (S. 457), giebt aber beim Erhitzen mit Phenol seine Stickstoffgruppe leicht an dieses ab. Die dabei auftretenden kleinen Mengen von Schwefelwasserstoff sind ohne Einfluss auf den Process.

---

[1]) Chem.-Ztg. 22, 21 (1898). — [2]) Chem. Centralbl. 1886, S. 433; Landw. Vers.-Stat. 35, 447 (1888). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 422 (1889).

Zur Analyse von Salpeter löst man am besten eine grössere gewogene Menge desselben in Wasser, bringt ein Volumen der Lösung, welches etwa 0,5 g Salpeter enthält, in den Aufschliessungskolben und verdampft darin zur Trockne. Von salpeterhaltigem Mischdünger bringt man etwa 1 g in den Kolben. Die Phenolsulfonsäure wird erhalten durch Auflösen von Phenol in concentrirter Schwefelsäure in der Menge, dass die Säure 5 bis 6 Proc. Phenol enthält. Von dieser Säure giebt man 15 ccm (auf 0,5 g Salpeter; bei anderen Salpetermengen in demselben Verhältnisse mehr oder weniger) hinzu und bringt den Salpeter ohne Anwendung von Wärme oder Kühlung durch leichtes Schütteln vollkommen in Lösung. Alsdann werden 1 bis 2 g gröblich zerkleinertes Natriumthiosulfat auf einmal hinzugesetzt und nach dessen Zersetzung noch 10 ccm reine Schwefelsäure zum Verdünnen, sowie etwa 1 g Quecksilber zugefügt. Hierauf wird zum Kochen erhitzt und im übrigen nach der gewöhnlichen Methode verfahren.

Bemerkungen zu der Förster-Kjeldahl'schen Methode. Wenn die Phenolsulfonsäure weniger als 3 und mehr als 7 Proc. Phenol enthält, fallen die Resultate erfahrungsgemäss zu niedrig aus. Das Natriumthiosulfat darf nicht vor der Phenolsulfonsäure zugesetzt werden, weil bei der Heftigkeit der alsdann bei Zusatz der Säure eintretenden Reaction bedeutende Verluste an Stickstoff entstehen. Die Oxydation der organischen Körper und somit die Ueberführung des Stickstoffs in Form von Ammoniak ist meist in 1 bis $1^1/_2$ Stunden beendigt. Zuweilen bildet sich hierbei eine röthliche Substanz, welche ausserordentlich lange der Oxydation widersteht, sonst aber ohne Bedeutung für die Bestimmung ist.

Fig. 86.

Förster bedient sich zum schnellen Abmessen der nöthigen Menge Quecksilber der in Fig. 86 abgebildeten einfachen Vorrichtung. Man bringt 1 g Quecksilber (abgewogen) in ein einseitig zugeschmolzenes Glasrohr und feilt das Rohr in der Höhe der Quecksilberoberfläche zur Hälfte durch. Man braucht dann dieses Rohrende nur in Quecksilber zu tauchen, nach dem Herausziehen durch einen leichten Schlag an die Röhre das über dem Rande der Oeffnung stehende Quecksilber zu entfernen, und hat nun annähernd die gewünschte Menge des Metalls abgemessen im Rohre; man verschliesst die eingefeilte Stelle mit dem Finger und lässt das Quecksilber aus der oberen Rohröffnung in den Kolben fallen. Zu gleichem Zweck dienende Apparate mit Glashähnen siehe Zeitschr. f. anal. Chem. 34, 169 (1895) und Chem.-Ztg. 22, 331 (1898).

Bestimmung des Ammoniakstickstoffs.

a) Durch Destillation. Ausser im rohen Ammoniumsulfat kommt Ammoniakstickstoff vor im rohen Guano und in Düngergemischen. Die Destillation kann nur dann mit Natronlauge vorgenommen werden, wenn keine leicht zersetzbaren organischen Substanzen vorhanden sind. In der Regel benutzt man dazu frisch gebrannte, möglichst carbonatfreie Magnesia (Magnesia usta). Von Ammoniumsulfat löst man 10 g in 0,5 Liter oder 20 g in 1 Liter Wasser und misst 25 ccm der Lösung (= 0,5 g Substanz) in den Destillationskolben des Kjeldahl'schen Apparates, verdünnt mit 150 ccm Wasser und fügt 3 g Magnesia hinzu. Der Kolben wird schnell verschlossen, umgeschüttelt und etwa 100 ccm Flüssigkeit abdestillirt, wobei man das Ammoniak in titrirter Schwefelsäure auffängt und deren Ueberschuss mit Natronlauge zurücktitrirt. Als Indicator benutzt man Congoroth (S. 495) oder besser Methylorange. In beiden Fällen wird die Endreaction von einem etwaigen Carbonatgehalte der Magnesia oder der Natronlauge nicht beeinflusst.

Handelt es sich um Ammoniakbestimmung in Rohguano oder in Düngergemischen, so schüttelt man 20 g Substanz mit Wasser aus, wobei alle Ammoniumsalze in Lösung gehen, verdünnt auf 1 Liter (siehe Bestimmung der wasserlöslichen Phosphorsäure, Bd. I, S. 808, 810) und destillirt 50 ccm des Auszuges (= 1 g Substanz) auf Zusatz von 150 ccm Wasser und 30 g Magnesia, wie oben beschrieben wurde.

Etwa vorhandenes Ammoniummagnesiumphosphat giebt seinen Ammoniakgehalt beim Destilliren mit Magnesia nur dann vollständig ab, wenn man den Dünger vorher mit Salzsäure behandelt und dann mit Magnesia destillirt. Das Doppelsalz wird nämlich nur in frisch gefälltem Zustande durch Magnesia vollständig zersetzt.

b) Bestimmung des Ammoniakstickstoffs im Azotometer. Die azotometrische Bestimmung des Stickstoffs in Ammoniumsalzen beruht auf der Zersetzung derselben durch Natriumhypobromit, wodurch der Stickstoff als solcher frei wird, und auf der gasvolumetrischen Messung des Stickstoffs in besonderen, Azotometer (vergl. S. 479, 1.) genannten Apparaten. Die Zersetzung erfolgt nach folgender Gleichung:

$$2\,NH_4Cl + 2\,NaOH + 3\,NaBrO$$
$$= 2\,NaCl + 3\,NaBr + 5\,H_2O + N_2.$$

Das Princip des Verfahrens wurde zuerst von Melsens (1852) angegeben, welcher indessen eine alkalische Lösung von Natriumhypochlorit benutzte [1]). Der erste praktische Apparat wurde von W. Knop [2]) erfunden. Nachdem der Apparat zahlreiche Modificationen

---

[1]) L. De Koninck, Traité de chim. anal. I. p. 262 (1894). — [2]) Chem. Centralbl. 1860, S. 244; Zeitschr. f. anal. Chem. 9, 225 (1870).

durchgemacht hat, wird er jetzt meist in der in Fig. 87 dargestellten Gestalt benutzt, welche von P. Wagner[1]) herrührt.

Der Apparat besteht der Hauptsache nach aus zwei Theilen, dem Zersetzungsgefässe *A* und dem Messapparate *cd*, beide durch einen Kautschukschlauch *e* verbunden. Das Zersetzungsgefäss *A* enthält, in der Mitte seines Bodens festgeschmolzen, ein Glascylinderchen von etwa 20 ccm Inhalt (vergl. Bd. I, S. 395, 397). Die Ammoniumsalzlösung

Fig. 87.

kommt in das Cylinderchen, die Natriumhypobromitlösung (gewöhnlich Bromlauge genannt) in das Gefäss *A*. Letzteres steht in einem grösseren, etwa 4 Liter fassenden Gefässe mit Kühlwasser. Der Schlauch *e* verbindet den beschriebenen Apparat mit der Messbürette *c*, welche durch ein Schlauchstück mit dem Niveaurohre *d* communicirt. Da die beiden Rohre *c* und *d* unbeweglich sind, so ist zum Füllen derselben mit Wasser, sowie zum Einstellen der beiden Wassersäulen eine besondere

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 13, 383 (1874); 15, 250 (1876).

Vorrichtung erforderlich. Diese besteht aus dem Gummiball *i* und der Druckflasche *h*, deren Steigrohr mittelst eines Gummischlauches und eines Glasrohres mit dem unteren Theile des Niveaurohres *d* in Verbindung steht. Mit Hülfe dieser Einrichtung geschieht das Füllen der Rohre *c*, *d* mit Wasser durch Zusammenpressen der Luft in der Druckflasche *h*, während das Ablassen des Wassers zum Zweck der Einstellung der Oberflächen in der Weise erfolgt, dass man die Verbindung zwischen der Druckflasche *h* und dem Rohre *d* bei geöffnetem Hahn *g* als Heber wirken lässt.

Um mit diesem Apparate eine Stickstoffbestimmung in Ammoniumsalzen auszuführen, verfährt man nach Wagner wie folgt. Man bringt in das Cylinderchen *a* des Zersetzungsgefässes 10 ccm der Salzlösung und in den weiteren Raum des Gefässes *A* 50 ccm der Bromlauge, welche bereitet wird, indem man in eine kalte Natronlauge, enthaltend 100 g Natriumhydroxyd in 1,25 Liter, 25 ccm Brom unter Schütteln und Abkühlen auflöst. (Diese Lösung ist gut verschlossen im Dunkeln aufzubewahren.) Der Kautschukstopfen wird so fest in den rauh geschliffenen Hals des Gefässes eingedrückt, dass er sich nicht verschieben kann, und das Gefäss in das Kühlwasser gestellt. Man lockert den Schlüssel des Glashahnes *f* ein wenig, füllt mit Hülfe des Ballons *i* die Röhren *c*, *d* mit Wasser und lässt durch den Hahn *g* das Wasser zurückfliessen, bis das Niveau in der Röhre *c* auf 0 einsteht, worauf der Hahn *g* geschlossen wird. Nach etwa 10 Minuten drückt man den Hahnschlüssel *f* wieder fest ein und zwar so, dass die Verbindung zwischen Gefäss *A* und Bürette *c* offen ist, und beobachtet nach 5 Minuten, ob das Niveau in der Röhre *c* unverändert geblieben ist. Ist eine Verschiebung eingetreten — entweder infolge weiterer Abkühlung der Luft in *A* oder infolge Absorption des darin enthaltenen Kohlendioxyds durch die Lauge —, so lüftet man den Hahnschlüssel *f* nochmals, setzt ihn wieder ein und wartet noch 5 Minuten; man muss also auf alle Fälle sicher sein, dass die im Gefässe *A* eingeschlossene Luft die Temperatur des Kühlwassers angenommen hat (vergl. weiter unten).

Um nun bei der nachfolgenden Stickstoffentwicklung keinen zu grossen Druck im Apparate zu erzeugen, lässt man durch den Hahn *g* etwa 40 ccm Wasser abfliessen; dann nimmt man das Gefäss *A* aus dem Wasser und lässt durch Neigen desselben etwas Salzlösung aus dem Cylinderchen zu der Bromlauge fliessen, mischt durch Umschwenken und wiederholt diese Operation, bis der grösste Theil der Salzlösung ausgeflossen und zersetzt ist. Hierauf schliesst man den Hahn *f*, schüttelt das Gefäss heftig, öffnet *f* und wiederholt dies (gewöhnlich dreimal), bis beim Oeffnen von *f* das Niveau in der Röhre *c* nicht mehr sinkt, wonach man das Gefäss *A* wieder in das Kühlwasser stellt. Nach 15 bis 20 Minuten hat das Gas im Entwicklungsgefässe wieder die Temperatur des Kühlwassers angenommen, während das Gas in

der Röhre c die Temperatur des Wassers in C besitzt. Man stellt mit Hülfe des Hahnes g die Flüssigkeitssäulen in c und d ins Gleichgewicht, notirt die Temperatur des Wassers in C an dem eingehängten Thermometer und liest den Barometerstand ab.

Berechnung und Bemerkungen zur azotometrischen Methode. Zur Umrechnung des abgelesenen Stickstoffvolumens in Gewicht benutzt man allgemein die nachstehenden Tabellen von E. Dietrich[1]), von welchen die Tabelle I das Gewicht eines Cubikcentimeters Stickstoff angiebt, dessen Temperatur (am Thermometer im Gefässe C abgelesen) zwischen 10 und 25° liegt, bei einem Barometerstande von 720 bis 770 mm. In der Bromnatronlauge bleibt aber eine geringe Menge Stickstoff gelöst (vergl. weiter unten), dessen Volumen sich aus Tabelle II ermitteln lässt. Hat man z. B. gefunden: Stickstoffgas 22 ccm, Temperatur 16°, Barometerstand 756 mm, so beträgt das Gewicht von 1 ccm Stickstoff nach Tabelle I 1,15969 mg. Nach Tabelle II bleiben auf 22 ccm entwickeltes Gas 0,58 ccm absorbirt. Das Gewicht des in der zersetzten Probesubstanz enthaltenen Stickstoffs ist demnach (22 + 0,5) 1,15969 = 26,18 mg.

Die Tabelle ist hier unverändert nach dem Original wiedergegeben, weil sie thatsächlich noch in dieser Form in der Praxis gebraucht wird. Es muss aber dazu bemerkt werden, dass dieselbe unter Zugrundelegung eines heute nicht mehr gültigen Litergewichtes für Stickstoff berechnet ist. Wie sich aus den Zahlen seiner Tabelle berechnen lässt, nahm Dietrich das Gewicht eines Cubikcentimeters Stickstoff bei 760 mm und 0° zu 1,2568 mg an; diese Zahl ergiebt sich, wenn man z. B. aus der Tabelle die für 758 mm und 20° angegebene Zahl 1,14099 nimmt und sie in die Gleichung $\frac{(b - f)\,P}{(1 + \alpha t)\,760} = 1{,}14099$ einsetzt, worin $b = 758$, f (Tension des Wasserdampfes bei 20°) $= 17{,}4$, P das gesuchte Gewicht eines Cubikcentimeters Stickstoff unter normalen Bedingungen, $\alpha = 0{,}00367$ ist, woraus dann $P = 1{,}2568$. Nun ist aber das Gewicht von 1 ccm reinem (nicht argonhaltigem) Stickstoff nach Lord Rayleigh und W. Ramsay[2]) 0,0012505 g bei 0° und 760 mm. Setzt man diese Zahl für P in die obige Formel ein, so ergiebt sich das Gewicht von 1 ccm Stickstoff bei 758 mm und 20° zu 1,13525 anstatt der Dietrich'schen Zahl 1,14099.

Zum Verständniss der Ueberschrift der Tabelle II ist folgendes zu bemerken. Streng genommen kann diese Tabelle nur dann benutzt werden, wenn man dieselbe Lauge anwendet, wie Dietrich sie bei der Aufstellung der Tabelle benutzte, und wenn man ferner dieselbe Menge Lauge (50 ccm) und dasselbe Volumen Substanzlösung (10 ccm) einfüllt, wie Dietrich schon hervorhob, da nur unter diesen Umständen die

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 5, 36 (1866). — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 16, 346 (1895).

I. Tabelle für die Gewichte eines Cubikcentimeters Stickstoff

in Milligramm bei einem Druck von 720 bis 770 mm Quecksilber und bei den Temperaturen von 10 bis 25° C.

Nach E. Dietrich.

	720 mm	722 mm	724 mm	726 mm	728 mm	730 mm	732 mm	734 mm	736 mm	738 mm	740 mm	742 mm	744 mm
10°	1,13380	1,13699	1,14018	1,14337	1,14656	1,14975	1,15294	1,15613	1,15932	1,16251	1,16570	1,16889	1,17208
11°	1,12881	1,13199	1,13517	1,13835	1,14153	1,14471	1,14789	1,15107	1,15424	1,15742	1,16060	1,16378	1,16696
12°	1,12376	1,12693	1,13010	1,13326	1,13643	1,13960	1,14277	1,14593	1,14910	1,15227	1,15543	1,15860	1,16177
13°	1,11875	1,12191	1,12506	1,12822	1,13138	1,13454	1,13769	1,14085	1,14401	1,14716	1,15032	1,15348	1,15663
14°	1,11369	1,11684	1,11999	1,12313	1,12628	1,12942	1,13257	1,13572	1,13886	1,14201	1,14515	1,14830	1,15145
15°	1,10859	1,11172	1,11486	1,11799	1,12113	1,12426	1,12739	1,13053	1,13366	1,13680	1,13993	1,14306	1,14620
16°	1,10346	1,10658	1,10971	1,11283	1,11596	1,11908	1,12220	1,12533	1,12845	1,13158	1,13470	1,13782	1,14095
17°	1,09828	1,10139	1,10450	1,10761	1,11073	1,11384	1,11695	1,12006	1,12317	1,12629	1,12940	1,13251	1,13562
18°	1,09304	1,09614	1,09924	1,10234	1,10544	1,10854	1,11165	1,11475	1,11785	1,12095	1,12405	1,12715	1,13025
19°	1,08774	1,09083	1,09392	1,09702	1,10011	1,10320	1,10629	1,10938	1,11248	1,11557	1,11866	1,12175	1,12484
20°	1,08246	1,08554	1,08862	1,09170	1,09478	1,09786	1,10094	1,10402	1,10710	1,11018	1,11327	1,11635	1,11943
21°	1,07708	1,08015	1,08322	1,08629	1,08936	1,09243	1,09550	1,09857	1,10165	1,10472	1,10779	1,11086	1,11393
22°	1,07166	1,07472	1,07778	1,08084	1,08390	1,08696	1,09002	1,09308	1,09614	1,09921	1,10227	1,10533	1,10839
23°	1,06616	1,06921	1,07226	1,07531	1,07836	1,08141	1,08446	1,08751	1,09056	1,09361	1,09666	1,09971	1,10276
24°	1,06061	1,06365	1,06669	1,06973	1,07277	1,07581	1,07885	1,08189	1,08493	1,08796	1,09100	1,09404	1,09708
25°	1,05499	1,05801	1,06104	1,06407	1,06710	1,07013	1,07316	1,07619	1,07922	1,08225	1,08528	1,08831	1,09134

Fortsetzung der vorigen Tabelle.

	746 mm	748 mm	750 mm	752 mm	754 mm	756 mm	758 mm	760 mm	762 mm	764 mm	766 mm	768 mm	770 mm
10°	1,17527	1,17846	1,18165	1,18484	1,18803	1,19122	1,19441	1,19760	1,20079	1,20398	1,20717	1,21036	1,21355
11°	1,17014	1,17332	1,17650	1,17168	1,18286	1,18603	1,18921	1,19239	1,19557	1,19875	1,20193	1,20511	1,20829
12°	1,16493	1,16810	1,17127	1,17444	1,17760	1,18077	1,18394	1,18710	1,19027	1,19344	1,19660	1,19977	1,20294
13°	1,15979	1,16295	1,16611	1,16926	1,17242	1,17558	1,17873	1,18189	1,18505	1,18820	1,19136	1,19452	1,19768
14°	1,15459	1,15774	1,16088	1,16403	1,16718	1,17032	1,17347	1,17661	1,17976	1,18291	1,18605	1,18920	1,19234
15°	1,14933	1,15247	1,15560	1,15873	1,16187	1,16500	1,16814	1,17127	1,17440	1,17754	1,18067	1,18381	1,18694
16°	1,14407	1,14720	1,15032	1,15344	1,15657	1,15969	1,16282	1,16594	1,16906	1,17219	1,17531	1,17844	1,18156
17°	1,13873	1,14185	1,14496	1,14807	1,15118	1,15429	1,15741	1,16052	1,16363	1,16674	1,16985	1,17297	1,17608
18°	1,13335	1,13645	1,13955	1,14266	1,14576	1,14886	1,15196	1,15506	1,15816	1,16126	1,16436	1,16746	1,17056
19°	1,12794	1,13103	1,13412	1,13721	1,14030	1,14340	1,14649	1,14958	1,15267	1,15576	1,15886	1,16195	1,16504
20°	1,12251	1,12559	1,12867	1,13175	1,13483	1,13791	1,14099	1,14408	1,14716	1,15024	1,15332	1,15640	1,15948
21°	1,11700	1,12007	1 12314	1,12621	1,12928	1,13236	1,13543	1,13850	1,14157	1,14464	1,14771	1,15078	1,15385
22°	1,11145	1,11451	1,11757	1,12063	1,12369	1,12675	1,12982	1,13288	1,13594	1,13900	1,14206	1,14512	1,14818
23°	1,10581	1,10886	1,11191	1,11496	1,11801	1,12106	1.12411	1,12716	1,13021	1,13326	1,13631	1,13936	1,14241
24°	1,10012	1,10316	1,10620	1,10924	1,11228	1,11532	1,11835	1,12139	1,12443	1,12747	1,13051	1,13355	1,13659
25°	1,09437	1,09740	1,10043	1,10346	1,10649	1,10952	1,11255	1,11558	1,11861	1,12164	1,12467	1,12770	1,13073

II. Tabelle für die Absorption des Stickgases

in 60 ccm Entwicklungsflüssigkeit (50 ccm Bromlauge und 10 ccm Wasser) bei einem spec. Gewicht der Lauge von 1,1 und einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen bei einer Entwicklung von 1 bis 100 ccm Gas.

Nach E. Dietrich.

Entwickelt	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
Absorbirt	0,06	0,08	0,11	0,13	0,16	0,18	0,21	0,23	0,26	0,28	0,31	0,33	
Entwickelt	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
Absorbirt	0,36	0,38	0,41	0,43	0,46	0,48	0,51	0,53	0,56	0,58	0,61	0,63	0,66
Entwickelt	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	
Absorbirt	0,68	0,71	0,73	0,76	0,78	0,81	0,83	0,86	0,88	0,91	0,93	0,96	
Entwickelt	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50
Absorbirt	0,98	1,01	1,03	1,06	1,08	1,11	1,13	1,16	1,18	1,21	1,23	1,26	1,28
Entwickelt	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	
Absorbirt	1,31	1,33	1,36	1,38	1,41	1,43	1,46	1,48	1,51	1,53	1,56	1,58	
Entwickelt	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75
Absorbirt	1,61	1,63	1,66	1,68	1,71	1,73	1,76	1,78	1,81	1,83	1,86	1,88	1,91
Entwickelt	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	
Absorbirt	1,93	1,96	1,98	2,01	2,03	2,06	2,08	2,11	2,13	2,16	2,18	2,21	
Entwickelt	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
Absorbirt	2,23	2,26	2,28	2,31	2,33	2,36	2,38	2,41	2,43	2,46	2,48	2,51	2,53

Gasabsorption dieselbe sein kann. Nun hat Dietrich aber eine ganz anders zusammengesetzte Bromlauge benutzt, als die S. 500 angegebene, und zwar arbeitete er mit einer mit wenig Brom versetzten Natriumhypochloritlösung, deren „Zersetzungsfähigkeit durch Titration mit Natriumarsenit festgestellt wurde". Das heisst, in einem bestimmten Volumen der Lauge wurde das Hypochlorit und Hypobromit zusammen mit Arsenit titrirt und die demselben entsprechende Menge Stickstoff nach der Gleichung S. 498 berechnet, und hierauf bezieht sich die in der Ueberschrift der Tabelle II enthaltene Angabe, „bei einer Stärke, dass 50 ccm 200 mg N entsprechen". Dietrich hatte schon gefunden, dass man sich bei Benutzung seiner Tabelle II nicht allzu eng an die von ihm angegebenen Verhältnisse für die Lauge zu halten brauchte. G. Lunge[1]) bestätigt dieses, fügt aber hinzu, dass man überhaupt bei der azotometrischen Methode nicht auf ganz genaue Ammoniakbestimmungen rechnen könne, vielmehr Abweichungen bis vielleicht 0,5 Proc. H_3N des wirklichen Gehaltes zu erwarten hat, da es in Wirklichkeit sich nicht darum handelt, dass Stickstoff mechanisch von der Bromlauge absorbirt bleibt, sondern darum, dass die Reaction keine ganz glatte ist und bei einer bestimmten Grenze stehen bleibt, welche Grenze aber je nach der Temperatur, dem Zustande der Bromlauge und dergleichen hin- und herschwanken kann. Nach Lunge ist daher die Dietrich'sche Tabelle II entbehrlich; man bleibt noch weit innerhalb der sonstigen Fehlergrenzen, wenn man einfach jeder Ablesung 2,5 Proc. des Betrages derselben hinzufügt. Will man also aus dem gefundenen, auf 760 mm und 0° reducirten Stickstoffvolumen den Ammoniakgehalt berechnen, so rechnet man auf jeden Cubikcentimeter N 0,001558 g NH_3. Diese Zahl ergiebt sich aus folgender Rechnung: 1 ccm Stickstoff wiegt nach Lord Rayleigh und W. Ramsay (s. oben) 1,2505 mg, und entspricht nach der Proportion:

$$\begin{array}{ccccc} N & & NH_3 & & \\ 13,93 & : & 16,93 & = & 1,2505 : x, \end{array}$$

$$x = 1,5198 \text{ mg } NH_3.$$

Fügt man zu dieser Zahl, nach Lunge, 2,5 Proc. ihres Werthes, so ergiebt sich 1,558 mg.

Wie S. 500 erwähnt wurde, ist es von grösster Wichtigkeit, dass das im Entwicklungsgefässe *A* eingeschlossene Gas beim Einstellen der Bürette auf den Nullpunkt und beim Ablesen des entwickelten Gasvolumens die Temperatur des Kühlwassers hat, und zwar muss die Temperatur bei beiden Ablesungen dieselbe sein. Nun erwärmt sich aber der Inhalt des Zersetzungsgefässes infolge der Reaction, so dass man eine constante Temperatur vor und nach der Zersetzung nur dadurch erreichen kann, dass man eine grosse Menge Kühlwasser anwendet. Nimmt man 4 bis 4,5 Liter Wasser, so wird

[1]) Chem. Ind. 1885, S. 165.

der Fehler so gering, dass er keinen nachweisbaren Einfluss a
das Resultat ausübt. Eine Temperaturerhöhung um 1° würde, b
einem Inhalte des Entwicklungsgefässes von 150 ccm, das Volume
schon über 0,5 ccm zu gross finden lassen. Es ist jedoch nicht nöthi
dass die Temperatur des Kühlwassers von A und die des Kühlwasse
in C dieselbe ist.

A. Baumann giebt die in Fig. 88 abgebildete Form eines Azot
meters an, welche man sich in jedem Laboratorium mit Hülfe eine
gewöhnlichen Quetschhahnbürette zusammenstellen kann. Der Appara
wird an einem Stativ befestigt. Hat ma
zwei oder drei solcher Apparate, so kan
man die Zeit, während bei dem einen de
Temperaturausgleich erfolgt, benutzen, un
weitere Analysen zu beginnen.

Fig. 88.

Bezüglich der Brauchbarkeit des Azotometers zur Bestimmung des in Ammoniakform vorhandenen Stickstoffs muss auch an die Ergebnisse der Untersuchungen von A. Morgen [1]) erinnert werden, welche in folgenden Sätzen zusammengefasst sind:

1. In reinen Lösungen von Ammoniumsalzen giebt diese Methode sehr befriedigende Resultate.

2. Zur Bestimmung des Ammoniakstickstoffs in solchen Lösungen, welche neben Ammoniumverbindungen organische Stickstoffverbindungen enthalten, wie Eiweissstoffe, Amide, Peptone, Fermente, Alkaloide, Glycoside, ist diese Methode vollständig unbrauchbar, indem auch diese Körper durch die bromirte Natronlauge eine von Gasentwicklung begleitete Zersetzung erleiden.

3. In Lösungen, welche neben Ammoniumsalzen keine organischen stickstoffhaltigen Verbindungen, dagegen organische stickstofffreie Verbindungen in nicht zu grosser Menge enthalten, ist die erwähnte Methode der Ammoniakbestimmung anwendbar; ist der Gehalt solcher Lösungen an organischen stickstofffreien Stoffen jedoch ein bedeutender (z. B. Maische), so können die nach dieser Methode erhaltenen Resultate zum mindesten keinen Anspruch auf grosse Zuverlässigkeit machen.

4. Für die Bestimmung des durch Zersetzung amidartiger Ver-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 20, 37 (1881).

bindungen durch Säuren erhaltenen sogenannten abgespaltenen Ammoniaks ist das Azotometer als ein absolut unbrauchbares Instrument zu bezeichnen, indem auch die Amidosäuren, sowie wahrscheinlich andere in diesen Flüssigkeiten noch vorhandene organische Stickstoffverbindungen, als Peptone, Alkaloide und Glycoside, durch die bromirte Natronlauge unter Gasentwicklung zersetzt werden.

Bestimmung des Salpeterstickstoffs.

Zur Bestimmung des Salpeters sowohl im Chilisalpeter selbst als auch in salpeterhaltigen Mischdüngern wird vielfach, namentlich wo es sich um zahlreiche Analysen handelt, die Schlösing-Grandeau-Wagner'sche Methode[1]) benutzt. Schlösing hat die von Pelouze zuerst benutzte Zersetzung der Salpetersäure durch Ferrochlorid (vergl. S. 476) zu einer gasvolumetrischen Bestimmung der Salpetersäure durch Messen des entwickelten Stickoxyds verwerthet. Die Methode ist von L. Grandeau und P. Wagner weiter ausgebildet worden und wird jetzt mit dem von letzterem angegebenen Apparate in folgender Weise ausgeführt.

In das Kölbchen *a* (Fig. 89 a. f. S.) von 250 bis 300 ccm Inhalt bringt man 40 ccm einer Eisenchlorürlösung, welche etwa 200 g Eisen im Liter enthält, und 40 ccm 20 procentige Salzsäure (spec. Gew. 1,1). Darauf giesst man einige Cubikcentimeter derselben Säure in den Hahntrichter *b*, dessen unteres, zur feinen Spitze ausgezogenes Ende in den Bauch des Kolbens, aber nicht bis in die Flüssigkeit reicht. Nachdem man durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes die im Glasrohre enthaltene Luft durch Salzsäure verdrängt hat, bringt man den Inhalt des Kolbens zum Sieden und kocht, bis alle Luft aus dem Kolben vertrieben ist; man erkennt dies leicht daran, dass sich in einem mit Wasser gefüllten Reagircylinder, den man in der Wanne über die Mündung des Gasleitungsrohres *c* stülpt, keine Gasblasen mehr ansammeln. Man befestigt nun, wie in der Figur dargestellt, eine 100 ccm fassende, mit Wasser gefüllte Messröhre über der Mündung des Gasleitungsrohres und bringt 10 ccm einer „Normalsalpeterlösung", welche im Liter genau 33 g reines Natriumnitrat enthält, in den Hahntrichter. Den Hahn stellt man so, dass die Salpeterlösung langsam in die stets siedende Eisenlösung tropft, und spült den Trichter, wenn er fast leer ist, mit Salzsäure von obiger Stärke aus. Die Säure lässt man ebenfalls tropfenweise einfliessen und wiederholt das Ausspülen noch einmal. Wenn kein Stickoxyd mehr entwickelt wird, was man an der vollständigen Verdichtung der in die Gasleitungsröhre eintretenden Dämpfe erkennt, so ist die Operation beendet.

Man stellt nun die Messröhre in der Wanne zur Seite, wo sie

[1]) Chem.-Ztg. 7, 1710 (1883); 8, 1650 (1884).

durch ein Drahtgestell festgehalten wird; die Wanne besitzt ein Tubus *e* zum Zuleiten von kaltem Wasser, und einen Tubus *f*, welchem ein nach oben gebogenes Glasrohr befestigt ist, zum Abfliess des warmen, mit überdestillirter Salzsäure vermischten Wassers. Al dann schiebt man eine der anderen Messröhren, welche mit Wass gefüllt in der Wanne bereit stehen, über die Mündung des Gasleitung rohres, während der Inhalt des Kolbens beständig im Sieden erhalte wird. In den Trichter *b* bringt man nun 10 ccm der zu bestimme den Salpeterlösung und verfährt genau wie vorher. Man kann a

Fig. 89.

diese Weise, ohne die Eisenlösung zu erneuern, sechs bis sieben Bestimmungen ausführen und zum Schluss noch eine Controlbestimmung mit der Normallösung folgen lassen. Bevor man die Flamme entfernt, öffnet man den Glashahn am Trichter; dann entleert man den Kolben und bereitet ihn für weitere Bestimmungen vor.

Die sämmtlichen mit Stickoxyd gefüllten Röhren bringt man mit einem untergehaltenen Schälchen, welches Wasser enthält, in einen mit Wasser von gewöhnlicher Temperatur gefüllten weiten Cylinder (Fig. 90), der hoch genug ist, um die Röhren fast ganz untertauchen

zu können. Nachdem die Röhren, durch Klammern festgehalten, genügend lange in dem Wasser verweilt haben, um gleiche Temperatur anzunehmen, zieht man sie mit Hülfe der Klammern — nicht mit der Hand, wodurch sie sich erwärmen würden — so weit empor, dass die inneren und äusseren Wasserspiegel gleich stehen, und liest die Volumen ab.

Berechnung und Bemerkungen. Dadurch, dass man das aus einer bekannten Menge Nitrat entwickelte Stickoxydvolumen unter demselben Druck, bei derselben Temperatur und demselben Feuchtigkeitsgehalte abliest, wie das aus der Einwage entwickelte Gasvolumen, wird die Rechnung zur denkbar einfachsten. Die Stärke der „Normallösung" (33 g $NaNO_3$ im Liter) ist so gewählt, dass die angewandten 10 ccm Lösung (0,33 g $NaNO_3$) bei gewöhnlicher Temperatur rund 90 ccm Stickoxyd (allgemein v ccm) liefern, so dass also ein für ein Messrohr von 100 ccm möglichst grosses Gasvolumen erhalten wird. Hat man nun von dem zu untersuchenden Salpeter ebenfalls genau 33 g auf 1 Liter abgewogen und bei Anwendung von 10 ccm Lösung v' ccm Stickoxyd erhalten, so ergiebt sich der Procentgehalt der Probe an reinem Natriumnitrat, da die v ccm NO 100 Proc. entsprechen, durch die Proportion:

Fig. 90.

$$v : 100 = v' : x, \quad \text{woraus} \quad x = \frac{v'}{v} \, 100 \text{ Proc.}$$

Zur Umrechnung in Stickstoff multiplicirt man das gefundene Gewicht an Natriumnitrat mit:

$$\frac{N}{NaNO_3} = \frac{13.93}{84,45} = 0,1649.$$

L. Grandeau hat hierfür in seinem Handbuche für agriculturchemische Analysen Tabellen aufgestellt.

Enthält die Probe den Salpeter nur als Nebenbestandtheil, wie z. B. salpeterhaltiger Mischdünger, so löst man ebenfalls 33 g zu 1 Liter, nimmt aber 20 oder 30 ccm des Filtrats zur Bestimmung, um wenigstens 50 ccm Stickoxydgas zu erhalten, und dividirt das nach vorstehender Formel berechnete Resultat durch 2 bezw. 3.

Hat man beliebige Mengen von reinem Salpeter (p) und von Sub-

stanz (p') angewandt, und v und v' ccm NO erhalten, so rechnet man in folgender Weise: in p Gramm $NaNO_3$ sind n Gramm N, also entspricht 1 ccm NO aus $NaNO_3$ erhalten, $\frac{n}{v}$ Gramm N; v' ccm NO entsprechen somit $\frac{n\,v'}{v}$ Gramm N, welche in p' Gramm Substanz enthalten sind.

Alberti und Hempel[1]) empfehlen zur Stickstoffbestimmung im Chilisalpeter das Nitrometer von Lunge, die Methode von Schlösing-Grandeau-Wagner und die Ulsch'sche Methode (S. 485). Die Ulsch'sche Methode empfiehlt sich durch ihre Einfachheit und Genauigkeit sowohl für Salpeteranalysen allein, als auch für die Bestimmung des Salpeterstickstoffs im Gemenge mit Superphosphat, mit Ammoniumsalzen und mit organischem Stickstoff. In England wird der Chilisalpeter nach sogenannten Refractionsgraden bewerthet. Hierunter versteht man, in Procenten ausgedrückt, die Summe von in Wasser unlöslichem Rückstande, von Chlornatrium, Natriumsulfat und Wasser (letzteres ermittelt durch schwaches Erhitzen von 0,8 g Salpeter im Platintiegel bis eben zum Schmelzen, oder durch Trocknen von 10 g bei etwa 130° im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz); den Rest betrachtet man als Natriumnitrat. Das Festhalten der Verkäufer an dieser Methode ist wohl der einzige Grund, warum dieselbe in continentalen Handelslaboratorien noch gebraucht wird. Da aber der Chilisalpeter auch Kaliumnitrat enthält, welches einen Stickstoffgehalt von nur 13,87 Proc. hat, während Natriumnitrat 16,49 Proc. N enthält, so ist diese Methode für die Stickstoffbestimmung nicht zuverlässig. Der Verein zur Wahrung der chemischen Industrie Deutschlands hat am 22. Januar 1901 beschlossen, „dass die sogenannte indirecte (Differenz-) Methode als Grundlage für den Salpeterhandel ungeeignet und zu verlassen ist".

Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak durch Elektrolyse.

Leitet man durch verdünnte Salpetersäure oder durch die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung eines Alkalinitrats den galvanischen Strom zwischen Platinelektroden, so findet keine Ammoniakbildung statt. C. Luckow[2]) beobachtete, dass stets Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak erfolgt, wenn gleichzeitig ein Metallsalz sich in Auflösung befindet, welches durch den Strom unter Abscheidung des Metalls zerlegt wird. Die Umsetzung ist vollständig, wenn beständig ein genügender Ueberschuss von freier Schwefelsäure vorhanden ist. G. Vortmann stellte die Bedingungen fest, unter welchen sich bei

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 101. — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 11 (1880).

Zusatz von Kupfersulfat die Salpetersäure quantitativ in Ammoniak überführen lässt, und fand ferner, dass die Analyse auch in der Weise ausgeführt werden kann, dass man, anstatt Kupfersalz zur Lösung zu setzen, die positive Elektrode (Anode) vorher verkupfert. K. Ulsch [1]) bewirkt bei seiner Wasserstoffdeficitmethode (S. 141) die Umwandlung der Salpetersäure in Ammoniak mittelst Eisenpulver auf Zusatz von Kupferlösung. Diese Methode ist wesentlich als eine elektrolytische anzusehen, indem das durch überschüssiges Eisen ausgeschiedene schwammige Kupfer als Kathode mit dem Eisen ein Eisenkupferpaar bildet. Auf diesen Versuch gestützt, modificirt nun Ulsch die Vortmann'sche Methode in der Art, dass er nicht die Anode, sondern die Kathode mit Kupfer überzieht und bei Gegenwart von freier Schwefelsäure elektrolysirt. Bei allen drei Ausführungsarten befindet sich also Kupfer auf der Kathode, und da bei der Ulsch'schen Methode weder Kupfer in Lösung noch auf der Anode sich befindet, so steht dieselbe im Einklang mit der von A. Becker [2]) gegebenen Erklärung des Processes, nach welcher die Reduction durch den an der Kathode abgeschiedenen Metallwasserstoff (Kupferwasserstoff) bewirkt wird. Zu dieser Erklärung kommt Becker durch folgende Ueberlegung: weder bei Elektrolyse eines Gemisches von Schwefelsäure und Salpetersäure noch bei der Elektrolyse von Kupfernitrat wird Ammoniak gebildet; die bei dem Processe auftretenden Kationen Wasserstoff und Kupfer sind einzeln ebenfalls nicht im stande, die Reduction zu bewirken. Es bleibt daher nur die Annahme übrig, dass die beiden Kationen als chemische Verbindung, als Kupferwasserstoff, in Action treten, etwa nach dem Schema:

$$HNO_3 + Cu_xH_8 = 3\,H_2O + Cu_x + NH_3.$$

Die Methode kann nun auf zweierlei Art ausgeführt werden:

1. Nach Vortmann. Man versetzt die Lösung des Nitrats in einer Platinschale mit einer genügenden Menge von reinem Kupfersulfat, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an und elektrolysirt ohne Erwärmen mit einem für die quantitative Fällung des Kupfers passenden Strome [vergl. Bd. I, S. 76 (2)], bis alles Kupfer ausgeschieden ist. Vortmann empfiehlt bei der Analyse von Kaliumnitrat halb so viel krystallisirtes Kupfersulfat hinzuzufügen, als die Menge des Kaliumnitrats beträgt. Man giesst die Flüssigkeit ab, concentrirt sie stark durch Verdampfen und destillirt das Ammoniak mit Natronlauge in vorgelegte, ungefähr fünftelnormale Schwefelsäure über, deren Ueberschuss durch eine auf die Schwefelsäure genau eingestellte Ammoniaklösung zurücktitrirt wird.

Die Elektrolyse von reinem Kupfervitriol kann vortheilhaft zur Bestimmung des Wirkungswerthes der Schwefelsäure dienen. Nach-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 3, 546 (1897). — [2]) Chem.-Ztg. 14, 1557 (1890).

dem man sich eine annähernd fünftelnormale Schwefelsäure (100 Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,066 mit Wasser zu 1 Liter verdünnt) hergestellt und die Ammoniaklösung genau auf dieselbe eingestellt hat, löst man etwa 0,5 g (allgemein p Gramm) reinen Kupfervitriol in Wasser und fällt das Kupfer elektrolytisch aus, selbstredend ohne irgend einen Zusatz [da es auf die Beschaffenheit des Kupferniederschlages hier nicht ankommt, vergl. Bd. I, S. 77 (3)]. Die hierbei in Freiheit gesetzte Schwefelsäure wird mit der Ammoniaklösung titrirt, von welcher man n ccm verbraucht. Rechnung (H = 1):

$$\underset{247,85}{CuSO_4, 5\,H_2O} : \underset{97,35}{H_2SO_4} = p : x, \quad \text{woraus} \quad x = \frac{97,35\,p}{247,85}.$$

Diese Zahl bedeutet das Gewicht H_2SO_4, welches von n ccm Ammoniaklösung neutralisirt wird, und da diese genau n ccm der ungefähr fünftelnormalen Schwefelsäure entsprechen, so enthält 1 ccm der letzteren:

$$\frac{97,35\,p}{247,85\,n}\ \text{g}\ H_2SO_4.$$

Aus der Proportion:

$$\underset{97,35}{H_2SO_4} : \underset{2\,.\,13,93}{\text{N als } NH_3} = \frac{97,35\,p}{247,85\,n} : x$$

ergiebt sich, dass 1 ccm der titrirten Säure

$$\frac{2\,.\,13,93\,p}{247,85\,n}\ \text{g Stickstoff}$$

in Form von Ammoniak entspricht.

2. Nach Ulsch. Wie oben angeführt, besteht das Wesentliche der elektrolytischen Reduction der Salpetersäure zu Ammoniak in der Anwendung einer Kathode, an welcher sich Metallwasserstoff bildet. Ulsch hatte zu diesem Zwecke anfangs eine Platinelektrode, die auf elektrolytischem Wege mit fein vertheiltem, schwammigem Kupfer überzogen war, angewandt, fand jedoch, dass bei wiederholter Benutzung die Reductionswirkung dieser Kathode bald abnahm, was wohl auf eine allmähliche Verdichtung des Kupferüberzuges und eine dadurch verursachte Verminderung der wirksamen Oberfläche zurückzuführen sein dürfte. Die Erzeugung eines neuen Kupferniederschlages für jede einzelne Bestimmung würde nun viel zu umständlich sein, sie ist aber auch nicht nöthig, da eine Kathode in Gestalt eines einfachen Kupferdrahtes dieselben Dienste thut. Durch Ausglühen und sofortiges Abkühlen in kaltem Wasser giebt man dem Draht vor jedem Versuche die wirksame Oberfläche wieder. Nach Ulsch verfährt man daher in folgender Weise.

Als Kathode dient eine cylindrische Spirale, welche man durch Aufwickeln von weichem, etwa 1,4 mm dickem Kupferdraht auf eine Glasröhre von 15 mm Durchmesser herstellt, so dass etwa 40 dicht

neben einander liegende Windungen von etwa 2 m Gesammtlänge entstehen. Das eine Ende der Spirale läuft in ein 15 cm langes gerades Drahtstück aus, welches parallel zur Cylinderaxe abgebogen wird und zur Stromzuführung bestimmt ist. Durch schwaches Auseinanderziehen der Spirale stellt man einen ganz geringen Zwischenraum zwischen den einzelnen Windungen her, so dass die Gesammthöhe der Spirale etwa 70 mm beträgt. Die Anode ist ein gerader Platindraht von 1 mm Dicke und 20 cm Länge. Als Zersetzungsgefäss dient ein Reagircylinder von 20 mm Weite und 17 cm Länge; der Cylinder wird mit einem Gummistopfen verschlossen, durch welchen die Elektroden in der Weise hindurchgesteckt sind, dass der Platindraht die Axe der Kupferspirale bildet. Um den Gasen den Austritt zu gestatten, ist in den Stopfen ein Glasröhrchen eingesetzt. Ist der Apparat zusammengestellt, so berühren die Elektroden fast den Boden des Glascylinders. Vor jedem Versuche wird die Kupferspirale in der directen Flamme des Bunsenbrenners bis zum schwachen Glühen erhitzt und dann sofort durch Eintauchen in kaltes Wasser abgekühlt.

Zur Ausführung der Bestimmung löst man 0,5 bis 1 g Salpeter in wenig Wasser, fügt 50 ccm Normalschwefelsäure (s. unten) hinzu und füllt zu 100 ccm auf. 20 ccm dieser Mischung, welche also 10 ccm Normalschwefelsäure enthalten, bringt man in den Reagircylinder und elektrolysirt mit einem Strome von etwa 1,25 Amp.[1]). Da der Wasserstoff zur Reduction verwandt wird, so zeigt sich längere Zeit hindurch keine Entwicklung von Wasserstoff. Setzt man die Elektrolyse, nachdem die Wasserstoffentwicklung deutlich sichtbar begonnen hat, noch etwa 10 Minuten fort, so kann man sicher sein, dass alle Salpetersäure in Ammoniak übergeführt ist. Die Flüssigkeit erwärmt sich während der Elektrolyse um so stärker, je grösser die in Ammoniak übergehende Salpetersäuremenge ist, wodurch der Reductionsprocess unterstützt wird. Die Stromstärke nimmt im Verlauf der Operation allmählich ab, weil der Widerstand der Flüssigkeit mit dem Abnehmen des Gehaltes an freier Schwefelsäure grösser wird.

Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht nun einfach durch Rücktitriren des noch vorhandenen Ueberschusses an Normalschwefelsäure.

Der Berechnung liegt die Gleichung:

$$2KNO_3 + 2H_2SO_4 + 8H_2 = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 6H_2O$$

zu grunde, woraus ersichtlich ist, dass bei der Elektrolyse des Kaliumnitrats nur die Hälfte der neutralisirten Schwefelsäure an Ammoniak

[1]) Ulsch benutzte einen Kupferdraht von 1,35 mm Durchmesser und 2 m Länge, dessen Oberfläche also 85 qcm betrug, woraus sich bei einer Intensität von 1,25 Amp. die Stromdichte für 100 qcm Kathodenoberfläche zu ND_{100} = 1,47 Amp. ergiebt (vergl. Bd. I, S. 78).

gebunden ist, während die andere Hälfte zur Bindung des Kaliur verwandt wurde. Bei der Elektrolyse eines Nitrats, dessen Metall ga auf die Kathode niedergeschlagen wird, z. B. bei Kupfernitrat, wür dagegen die ganze Menge der neutralisirten Säure auf Ammonia stickstoff zu berechnen sein.

Die Ulsch'sche Methode lässt an Genauigkeit, Einfachheit u Schnelligkeit nichts zu wünschen; jedoch gilt dies nur für reine N trate, weil verschiedene in den natürlichen Nitraten vorkommen Substanzen sehr störend durch die an der Anode auftretenden Ze setzungsproducte wirken, so namentlich die Chlormetalle durch En wicklung von Chlor. In solchen Fällen sind die anderen Method von Ulsch vorzuziehen.

Explosivstoffe.

Nitrocellulose (Pyroxylin).

Die Nitrocellulose (Schiessbaumwolle, Collodiumwolle) besitzt vollständig die Structur der unveränderten Baumwolle. Behandelt man die beiden Körper mit einer Lösung von Jod in Jodkalium und befeuchtet nachher mit verdünnter Schwefelsäure, so wird Baumwolle blau, Nitrocellulose gelb gefärbt.

Von den verschiedenen Nitrirungsproducten der Baumwolle ist die Hexanitrocellulose, $C_{12}H_{14}O_4(O.NO_2)_6$, in Alkohol, in Aether, sowie in einem Gemisch von 2 Thln. Aether und 1 Thl. Alkohol unlöslich; sie bildet die eigentliche oder unlösliche Schiessbaumwolle, während die weniger nitrirten Producte, Penta-, Tetra-, Tri- und Dinitrocellulose in Aether-Alkohol löslich sind und als Collodiumwolle oder lösliche Schiessbaumwolle bezeichnet werden [1]). In Wasser sind sämmtliche Nitrocellulosen vollständig unlöslich. Die Nitrocellulose ist ferner in allen Verhältnissen löslich in Aceton (s. quantitative Analyse). In Nitroglycerin ist die eigentliche Schiessbaumwolle unlöslich, mit Nitroglycerin zusammen löst sie sich dagegen in Aceton auf. Collodiumwolle ist in Nitroglycerin zum Theil schon bei gewöhnlicher Temperatur, vollständig bei 50° löslich (Nobel's Sprenggelatine). Nitrocellulose wird durch Kochen mit Schwefelnatrium gelöst, gewöhnliche Baumwolle nicht (s. quantitative Analyse); durch Einwirkung concentrirter Alkalilauge findet langsame Zersetzung unter Bräunung statt, wobei Alkalinitrat entsteht und Cellulose zurückgebildet wird. Kalioder Natronlauge, welche mit wenig Alkohol vermischt sind, zersetzen die Nitrocellulose sehr schnell. Concentrirte Schwefelsäure wirkt langsam zersetzend ein unter Bildung von Salpetersäure; Eisenchlorür zersetzt die Nitrocellulose unter Bildung von Stickoxydgas (s. quantitative Analyse).

Quantitative Analyse. Der folgende Untersuchungsgang rührt von O. Guttmann her [2]).

[1]) Vergl. über die Löslichkeit der Pentanitrocellulose G. Lunge und E. Weintraub [Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 445]. — [2]) Die Industrie der Explosivstoffe, Fr. Vieweg u. Sohn (1895).

Probenahme. Von loser Schiessbaumwolle, d. h. solcher, welche nur eine Pressung in der Versandkiste erfahren hat, entnimmt man aus jeder Kiste von oben, unten und in der Mitte eine kleine Probe, welche man zusammen in ein Glasgefäss giebt; die möglichst gleich grossen Muster von je vier Kisten werden zusammen getrocknet.

Bei gepresster Schiessbaumwolle, d. h. solcher, welcher man durch starkes Pressen eine regelmässige Körperform gegeben hat, nimmt man von etwa 1 Proc. der ganzen Lieferung je einen Körper und entnimmt von jedem dieser Körper aus der Mitte eine bestimmte, möglichst gleiche Menge. Die Proben werden mit der Hand zerrieben und durch ein feines Metallsieb gedrückt. Das so erhaltene, gut gemischte Pulver dient zu allen Bestimmungen.

Feuchtigkeit. Man wägt die Substanz auf kleinen Papiertassen, die man sich durch Aufbiegen von Papierbogen herstellt, und trocknet im Luftbade bei 50° bis zur Gewichtsconstanz. Die gesammten Analysen werden auf Trockengewicht berechnet.

Aschengehalt. F. Hess[1]) schmelzt in einer Platinschale so viel aschefreies Paraffin, als zur Imprägnirung der Nitrocellulose hinreicht, trägt dann 5 g derselben ein und entzündet, nachdem die Schiessbaumwolle ganz durchtränkt ist, von oben mit dem Gasbrenner. Der kohlige Rückstand wird schliesslich geglüht. Die Asche wird mit einer Lösung von Ammoniumcarbonat befeuchtet und wiederholt auf 200° erwärmt bis zur Gewichtsconstanz.

Calciumcarbonat. 5 g Nitrocellulose werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm $\frac{n}{4}$-Salzsäure versetzt. Man kocht die Mischung 6 bis 7 Minuten lang, filtrirt, wäscht den Rückstand aus und titrirt das vereinigte Filtrat, nach dem Abkühlen, mit $\frac{n}{4}$-Natriumcarbonatlösung und Methylorange als Indicator. Aus der Differenz zwischem dem angewandten Volumen Salzsäure und dem verbrauchten Volumen Sodalösung berechnet man den Gehalt an Calciumcarbonat.

Oder man digerirt 5 g Nitrocellulose 24 Stunden lang mit $\frac{n}{2}$-Salzsäure, filtrirt, wäscht den Rückstand wiederholt aus, trocknet und wägt. Der Gewichtsunterschied ergiebt den Gehalt an Calciumcarbonat.

Entzündungstemperatur. Man giebt 0,05 g Nitrocellulose in einen Reagircylinder, welcher in einem auf 100° erhitzten Oelbade steht. Man lässt die Temperatur allmählich steigen und notirt die Temperatur, bei welcher die Nitrocellulose Feuer fängt. Für gute Schiessbaumwolle soll dies nicht unter 180° stattfinden[2]).

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 504 (1880). — [2]) Die Bestimmung der Zersetzbarkeit durch die Wärme (Stabilitätsprobe) ist eine rein empirische Probe, welche nach genauen Vorschriften in speciellen Apparaten ausgeführt

Stickstoffbestimmung. Mit dem Gehalt an Stickstoff steigt die von der Schiessbaumwolle entwickelte Energie (Guttmann). Bei den übrigen Explosivstoffen steht der Sprengwerth nicht unter allen Umständen in directem Verhältniss zum Stickstoffgehalt (F. Hess).

Die Bestimmung des Stickstoffs wird fast nur noch in Lunge's Nitrometer oder in dessen Gasvolumeter ausgeführt. Man wägt 0,5 bis 0,6 g Schiessbaumwolle in einem kleinen Wägegläschen ab und bringt sie in den Becher des Nitrometers (S. 479) oder des Gasvolumeters (Bd. I, S. 395, Fig. 29). Um bei der nun folgenden Lösung der Substanz in Schwefelsäure ein Entweichen von nitrosen Dämpfen zu vermeiden, verschliesst man nach Lunge's Vorschlag den Becher mit einem Kautschukstopfen, in welchen ein S-förmiges Trichterrohr eingesetzt ist (Fig. 91), und giesst durch das Trichterrohr 2 bis 3 ccm concentrirte Schwefelsäure in den Becher. Die in der Biegung des Trichterrohres zurückbleibende Menge Säure hält die nitrosen Dämpfe zurück. Man wartet, bis die Substanz vollständig aufgelöst oder zergangen ist, und unterstützt die Auflösung durch zeitweiliges gelindes Schütteln. Die Auflösung dauert gewöhnlich $^1/_2$ bis 1 Stunde. Alsdann saugt man die Säure in das Messrohr ein, wobei die Säure aus dem Trichterrohre nachgesaugt wird und eine erste Ausspülung des Bechers bewirkt. Man kann nun den Stopfen abnehmen und eine zweite Ausspülung mit etwas concentrirter Schwefelsäure vornehmen, die man ebenfalls in das Messrohr einsaugt. Die Zersetzung wird dann durch Schütteln und die ganze Bestimmung, wie S. 481 beschrieben, zu Ende geführt. Die Flüssigkeit wird schliesslich wieder in den Becher zurückgedrückt und von dort aus entfernt. Zur Aufnahme des aus 0,5 bis 0,6 g Schiessbaumwolle entwickelten Stickoxyds muss das Messrohr mit einer Kugel versehen sein (Fig. 67, S. 360).

Fig. 91.

Um die Unsicherheit beim Einstellen der mit Schlamm und Schaum bedeckten Quecksilberkuppe zu vermeiden, bedient man sich zur Zersetzung zweckmässig des von Lunge construirten getrennten Reactionsgefässes S. 290, Fig. 63. Hat man eine Anzahl von Analysen auszuführen, so empfiehlt es sich behufs Zeitersparung, mehrere solcher Reactionsgefässe zu haben, in welchen die Lösung der Schiessbaum-

---

wird, indem man den Explosivstoff einer bestimmten Temperatur aussetzt und die Zeit feststellt, in welcher ein Stück Jodkaliumstärkepapier durch die frei gewordene salpetrige Säure eine Färbung zeigt, welche mit der eines Normalpapiers übereinstimmt. Das Nähere findet sich in O. Guttmann (loc. cit. S. 649).

wolle sich vollzieht, während das Gas in der Messröhre sich auf d
Zimmertemperatur abkühlt.

In Frankreich wird die Bestimmung des Stickstoffs nach der Me
thode von Schlösing-Schulze-Tiemann (S. 135) ausgeführt. Die

Fig. 92.

selbe erfordert natürlich viel mehr Zeit als die nitrometrische Methode:
sie ist aber von Werth zur Controle der letzteren. R. Schmidt hat
den Apparat in folgender Weise abgeändert [1]). Die Abänderung besteht

[1]) O. Guttmann, loc. cit.

in der Hauptsache darin, dass die Messröhre mit einem Kühlmantel umgeben ist, so dass man dieselbe also nicht von der Stelle zu entfernen braucht. Zur Einstellung des Gases auf den Atmosphärendruck dient das Niveaurohr *c* und zur Füllung desselben sowie der Bürette mit Natronlauge dient der von der Vorrathsflasche herabhängende Schlauch mit Quetschhahn *b*. Der Zersetzungskolben mit Zubehör unterscheidet sich nicht von dem S. 135 beschriebenen.

Vorrathsflasche, Bürette und Niveaurohr lassen sich nun auf folgende Weise mit einander in Verbindung setzen. Die zum Theil mit Natronlauge gefüllte Glaswanne *w* ist unten durch einen Gummistopfen verschlossen, in welchen ein T-Rohr eingesetzt ist, dessen horizontale Schenkel mit dem Schlauch *b* der Vorrathsflasche und mit dem Schlauch des Niveaurohres *c* verbunden sind. Zur Füllung der Bürette mit Lauge führt man die untere Oeffnung der Bürette über den in die Wanne eintretenden Schenkel des T-Rohres und setzt die Bürette fest auf den Gummistopfen auf. Oeffnet man jetzt den oberen Glashahn *a* und den Quetschhahn *b* und schliesst den Schlauch *c* durch einen Quetschhahn ab, so füllt sich die Bürette mit Lauge. Sobald die Lauge über den Hahn *a* in den Becher *y* eingetreten ist, schliesst man den Hahn *a*. Durch Oeffnen des Quetschhahnes auf dem Schlauche *c* füllt man auch das Niveaurohr zum Theil mit Lauge, worauf die Quetschhähne auf *b* und *c* geschlossen werden. Man kann nunmehr durch geringes Emporheben der Bürette deren untere Oeffnung frei machen, so dass die Bürette zum Auffangen des Stickoxyds bereit ist.

Man wägt 0,6 bis 0,65 g Schiessbaumwolle in einem verschlossenen Wägegläschen ab, füllt sie in den Kolben *f* und spült das Wägegläschen mit etwa 25 ccm Wasser nach. Durch anhaltendes Kochen des Wassers und durch abwechselndes Oeffnen und Schliessen der Schlauchverbindungen *g* und *h* macht man den Kolben luftleer und schliesst *g* und *h* durch Quetschhähne. Darauf bringt man 25 ccm concentrirte Eisenchlorürlösung und 10 bis 15 ccm concentrirte Salzsäure in das Reagensglas *r*, saugt dieselben durch Oeffnen von *g* in den Kolben ein, ohne Luft nachdringen zu lassen, und spült mit einigen Cubikcentimetern Wasser nach. Nachdem man das Rohr *i* unter die Mündung der Bürette gebracht hat, führt man die Zersetzung der Substanz und das Auffangen des Stickoxyds genau wie S. 135 ff. beschrieben aus.

Nach beendigter Zersetzung schliesst man *h*, öffnet *g*, entfernt das Rohr *i* aus der Wanne und setzt die Bürette wieder fest auf den Gummistopfen der Glaswanne auf. Man lässt nun das Kühlwasser so lange durch den Kühlmantel laufen, bis das durch den Schlauch *e* abfliessende Wasser dieselbe Temperatur hat wie das zufliessende Wasser, was durch ein an der seitlichen Glasröhre befindliches Thermometer angezeigt wird. Schliesslich bringt man nach Entfernung des Quetschhahnes vom Schlauche *c* durch Heben oder Senken des Niveaurohres

die Oberflächen der Natronlauge in der Bürette und im Niveaurohre in gleiche Höhe. Alle Einzelheiten des Versuches siehe S. 135 ff.

Die Natronlauge hat eine Concentration von 25 bis 30° Bé.; die durch Aufnahme von zu viel Salzsäuregas unbrauchbar gewordene Lauge zieht man durch den Heber *l* ab.

F. Scheiding[1]) benutzt die aus Fig. 93 leicht verständliche Bürette, welche das Eigenthümliche hat, dass das Einleitungsrohr für das Gas in den unteren Theil des Messrohres eingeschmolzen ist. Ebenso ist das die Verbindung mit der Niveauröhre oder der Niveauflasche vermittelnde Glasrohr an die Bürette angeschmolzen. Die Natronlauge kann gebraucht werden, bis ihre Dichte sich auf 1,1 vermindert hat.

Fig. 93.

Die Angabe der Resultate geschieht gewöhnlich in Procenten Stickstoff. G. Lunge u. E. Weintraub[2]) ziehen vor, die Anzahl Cubikcentimeter Stickoxyd, auf 0° und 760 mm reducirt, anzugeben, wie dies auch in Frankreich gebräuchlich ist.

Bestimmung der unveränderten Cellulose in Nitrocellulose. 5 g trockene Nitrocellulose werden eine halbe Stunde lang mit einer gesättigten Lösung von Schwefelnatrium gekocht, sodann 24 Stunden lang stehen gelassen und decantirt. Nachdem man abermals eine halbe Stunde lang mit frischer Lösung von Schwefelnatrium gekocht hat, wird der Rückstand auf einem getrockneten Leinwandfilter, dessen Gewicht bekannt ist, gesammelt und mit heissem, destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Filtrat auf Zusatz von Bleiacetat nicht mehr gefärbt wird. Hierauf wäscht man mit verdünnter Salzsäure und schliesslich mit Wasser aus, bis das Filtrat mit Silbernitrat keine Reaction mehr giebt. Man trocknet auf einem Uhrglase bei 50°, bestimmt das Gewicht und erhält nach Abzug des Gewichtes der Leinwand die Menge der nicht nitrirten Cellulose.

Lunge und Weintraub (loc. cit. S. 473) finden, dass, wenn man nach dieser Vorschrift arbeitet, der Rückstand stets noch Nitrocellulose enthält und im Nitrometer Gas entwickelt. Diese Autoren geben folgendes Verfahren zur Trennung der Cellulose von der Nitrocellulose an.

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 614. — [2]) Ibid. 1899, S. 443.

In 100 ccm gewöhnlichem Alkohol werden 2 bis 3 g metallisches Natrium gelöst (die Verhältnisse sind für etwa 5 g Nitrocellulose angegeben, wobei die 2 bis 3 g Natrium schon einen bedeutenden Ueberschuss darstellen). Sollte die Lösung durch etwaige Verunreinigungen des Natriums unklar sein, so wird sie filtrirt; man fügt 100 ccm Aceton hinzu, bringt 150 ccm des Acetonäthylatgemisches in eine Porcellanschale oder einen Erlenmeyer-Kolben und trägt die abgewogene Probe Nitrocellulose ein. Die Wirkung wird durch Erwärmen auf dem Wasserbade auf 40 bis 50° sowie durch zeitweiliges Umrühren oder Schütteln unterstützt. Nach 20 bis 30 Minuten ist die Reaction vollendet, man lässt absetzen und decantirt die braunrothe Acetonäthylatflüssigkeit durch ein Filterchen ab. Der Niederschlag wird zur Entfernung geringer Mengen der durch Condensation zwischen Aceton und Natriumäthylat entstehenden Producte mit Alkohol befeuchtet und der Alkohol abgegossen. Nun wird der Niederschlag mit Wasser behandelt, wobei der braune Körper sich auflöst; man filtrirt ab, bringt den Rückstand aufs Filter und wäscht mit heissem Wasser, dem etwas Salzsäure zugegeben ist, aus.

Ist die Menge der unangegriffenen Cellulose beträchtlich und kommt es nicht auf äusserste Genauigkeit an, so kann man sich mit dieser ersten Behandlung begnügen; die zurückgebliebene Cellulose entwickelt jetzt bei richtiger Ausführung im Nitrometer keine Spur von Gas, zeigt aber immer noch eine starke Diphenylaminreaction (S. 461), was auf Spuren von Nitrocellulose hindeutet; in der That umhüllt der sich massenhaft bildende rothbraune Körper die Fasern, so dass bei der ersten Behandlung hier und da eine Faser der Einwirkung des Gemisches entgeht. Sind daher nur Spuren von unangegriffener Cellulose in der zu analysirenden Nitrocellulose vorhanden, oder will man vollständig sicher gehen, so unterwirft man den Rückstand einer zweiten Behandlung. Der Rückstand wird ein paar Mal mit Alkohol nachgewaschen, um das Wasser zu verdrängen, und dann zweckmässig mit den 50 ccm des Acetonäthylatgemisches (s. oben) vom Filter in eine Porcellanschale abgespült. Nach nochmaligem, etwa 15 Minuten langem Erwärmen auf 40 bis 50° wird durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter filtrirt, der Rückstand mit heissem Wasser und dann mit Wasser, dem etwas Salzsäure hinzugegeben wird, gewaschen, bei 100° getrocknet und dann gewogen. Nach Lunge und Weintraub ist das Aethylacetongemisch auf Cellulose ohne jede Einwirkung.

Die erhaltene Cellulose ist im feuchten Zustande fast vollständig farblos, nur mit einem sehr geringen, kaum zu merkenden Stich ins Gelbliche; irgend welche stärkere Färbung der Cellulose ist ein Zeichen, dass bei der Ausführung der Analyse irgendwo gefehlt wurde. Bringt man auf das Filterchen 0,1 mg Chlorkalk in etwas salzsaurem Wasser, so wird die Färbung zerstört, und man erhält eine schneeweisse Cellulose. Es wird eine 1- bis 3procentige Salzsäure angewendet, zu

welcher man auf je 100 ccm 2 mg Chlorkalk hinzugiebt, und mit 5 ccm dieser Mischung wird die Cellulose befeuchtet; nachher wird mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction ausgewaschen.

Enthält die Nitrocellulose nur geringe Mengen von Cellulose (1 bis 2 Proc.), so kann man das Erwärmen mit Acetonäthylatmischung weglassen; ein 10 bis 15 Minuten langes Stehen genügt für die erste Behandlung, doch ist in diesen Fällen die Nachbehandlung, wie schon bemerkt wurde, nothwendig. Auch in den Fällen, wo viel Cellulose zugegen ist, kann das Erwärmen durch ein drei- bis vierstündiges Stehenlassen bei gewöhnlicher Temperatur ersetzt werden; bei der Nachbehandlung muss aber erwärmt werden.

Der bei der vorhin beschriebenen Reaction entstehende rothbraune, in Wasser vollkommen lösliche Körper ist das Natriumsalz einer noch nicht untersuchten organischen Säure und entsteht durch Reduction der Nitrocellulose durch Natriumäthylat. Der Zusatz von Aceton hat den Zweck, die Nitrocellulose zu lösen und sie dadurch der Einwirkung des Aethylats zugänglicher zu machen. Um unter einander gut stimmende Resultate zu erhalten, muss man die zu behandelnde Probe so gross nehmen, dass wenigstens 0,2 g Cellulose erhalten werden, weil sonst die unvermeidlichen Analysenfehler und die Unsicherheit beim Arbeiten mit gewogenem Filter zu sehr ins Gewicht fallen.

Lösliche Nitrocellulose. Die Trennung der höchst nitrirten Cellulose von den weniger nitrirten Cellulosen lässt sich nicht gut durch erschöpfendes Extrahiren des Productes mit Aetheralkohol und Wägung der rückständigen unlöslichen Nitrocellulose machen, weil die Lösung der Collodiumwolle in Aetheralkohol nur schwer filtrirbar ist. In England verfährt man daher wie folgt: 50 grains (etwa $3^1/_4$ g) Nitrocellulose werden in einem Stöpselcylinder von 200 ccm Inhalt mit 150 ccm Aetheralkohol (2 Thle. absoluter Alkohol und 1 Thl. wasserfreier Aether) sechs Stunden lang unter häufigem Umschütteln digerirt, wonach man absetzen lässt. Von der klar gewordenen Lösung bringt man 75 ccm in ein gewogenes Fläschchen, verjagt den grössten Theil des Lösungsmittels durch Erwärmen auf dem Wasserbade und trocknet bei höchstens 50° im Luftbade bis zur Gewichtsconstanz. Aus dem erhaltenen Gewichte berechnet man den Procentgehalt an löslicher Schiessbaumwolle in der Probe.

Nitroglycerin.

Nitroglycerin kommt als solches selten im Handel vor. Die Untersuchung desselben im Fabriklaboratorium erstreckt sich auf Bestimmung des Wassergehaltes, der Neutralität und der Zersetzbarkeit. Die Bestimmung des Stickstoffgehaltes kann in Lunge's Nitrometer oder Gasvolumeter (S. 517) ausgeführt werden, sie wird aber selten nöthig

sein, da reines, trockenes Nitroglycerin den theoretischen Gehalt von 18,5 Proc. Stickstoff besitzt.

Den Wassergehalt bestimmt man durch Trocknen im Exsiccator über Chlorcalcium; Exsiccatoren mit Schwefelsäure sind wegen der möglichen Unglücksfälle beim Verschütten nicht anzurathen. Die Anwendung von Wärme muss vermieden werden, da Nitroglycerin auch schon bei niedrigen Temperaturen verdampft. Nach Hess verdampft es bei fortgesetztem Erhitzen auf 70° vollständig. Nach Guttmann verliert Dynamit, einige Tage hindurch auf 40° erhitzt, etwa 10 Proc. Nitroglycerin.

Die Neutralität des Nitroglycerins wird in folgender Weise geprüft. Man schüttelt eine Probe in einem Scheidetrichter mit destillirtem Wasser kräftig durch, scheidet das Wasser ab und fügt einige Tropfen Methylorange oder Congoroth hinzu. Eine saure Reaction giebt sich sofort durch Rothfärbung bei Methylorange, durch Blaufärbung bei Congoroth zu erkennen. War keine Farbenveränderung zu beobachten, so muss dieselbe sofort auf Zusatz von einem bis zwei Tropfen $\frac{n}{4}$-Salzsäure eintreten, falls das Nitroglycerin nicht alkalisch war. Eine alkalische Reaction könnte von der beim Waschen zugesetzten Sodalösung herrühren.

Dynamit.

Die eigentlichen Dynamite, d. h. Mischungen von Nitroglycerin mit solchen Stoffen, von welchen dasselbe nur aufgesaugt wird, ohne eine Gelatine zu bilden, unterscheiden sich in solche, welche unverbrennliche, also unwirksame Stoffe, und solche, welche verbrennliche oder explosive Stoffe enthalten. Die Dynamite mit unwirksamen Stoffen bestehen der Hauptsache nach aus Nitroglycerin und Kieselguhr. Dynamite mit wirksamen Saugstoffen enthalten die verschiedenartigsten Substanzen, wie Holzmehl, Schwefel, Kohle, Nitrate etc.

Die chemische Analyse der Dynamite wird nach folgendem von F. Hess [1]) herrührendem Verfahren ausgeführt.

Qualitative Untersuchung. Man behandelt eine Probe des Dynamits mit wasserfreiem, reinem Aether, wodurch das Nitroglycerin, sowie etwa vorhandenes Paraffin, Schwefel und Harz aufgelöst werden. Nachdem man den Aetherauszug auf einem Wasserbade bei etwa 30° vom Aether befreit hat, nimmt man einen Tropfen des zurückbleibenden Oeles mit einem Stückchen Filtrirpapier auf; legt man dieses auf einen Amboss und führt einen Schlag darauf, so muss Explosion erfolgen. Löst man einen Theil des Oeles in Alkohol und fügt eine Lösung von

[1]) Mittheilungen des k. k. Militaircomités 1881; in O. Guttmann, loc. cit.

Schwefelammonium in Alkohol hinzu, so bildet sich zunächst Polysulfuret, und endlich scheidet sich Schwefel aus. Bringt man einen Tropfen des Oeles in eine mit Salzsäure versetzte Lösung von Eisenvitriol und erwärmt, so erhält man die Stickoxydreaction. Eine Jodkaliumlösung, zu welcher man Stärkelösung, verdünnte Schwefelsäure und einige Zinkspäne hinzugefügt hat, wird durch einen Tropfen des Oeles blau gefärbt. Wenn der ölige Rückstand gleichförmig ist, das spec. Gewicht 1,6 besitzt und keinen besonderen Geruch zeigt, so kann man annehmen, dass er nur aus Nitroglycerin besteht.

Schwefel, Paraffin oder Harz scheiden sich, wenn mehr als Spuren davon zugegen sind, aus dem Nitroglycerin aus. Zur Erkennung des Schwefels presst man eine kleine Menge der ausgeschiedenen Substanz zwischen Filtrirpapier, wobei der Schwefel in Krystallform zurückbleibt und als solcher, sowie beim Verbrennen auf dem Porcellandeckel erkannt wird. Paraffin bleibt beim Auflösen des Nitroglycerins in kaltem Alkohol zurück. Etwa vorhandenes Harz lässt sich durch Kochen mit Sodalösung verseifen und aus der Seife durch Fällen mit Salzsäure wieder abscheiden. Falls alle drei Stoffe zusammen im Dynamite vorhanden sind, decantirt man das Nitroglycerin und presst den Rückstand zwischen Filtrirpapier sorgfältig ab; man löst sodann durch Kochen mit Sodalösung zunächst das Harz auf, wäscht den Rückstand mit Wasser und trocknet ihn. Einen Theil desselben behandelt man zur Oxydation des Schwefels mit Königswasser und weist die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbaryum nach. Aus einem anderen Theile des Rückstandes zieht man den Schwefel durch Erwärmen mit Schwefelammonium aus, wonach sich das Paraffin auf der erkalteten Flüssigkeit als Kruste zu erkennen giebt, welche mit Wasser gewaschen, getrocknet und durch Schmelz- und Siedepunkt identificirt werden kann.

Den Rückstand von der Extraction mit Aether prüft man zunächst mikroskopisch, wobei man Kieselguhr, Holzmehl und Holzkohle durch Structur und Färbung erkennt. Braunkohle und Steinkohle werden durch die Natur der bei der trockenen Destillation erhaltenen Producte unterschieden (Braunkohle giebt Essigsäure oder Ammoniumacetat). In der Asche des Rückstandes findet man neben Holz- und Kohlenasche etwaige sonstige mineralische Bestandtheile, welche auf gewöhnliche Weise analysirt werden.

Quantitative Untersuchung des Dynamits. Man trocknet eine gewogene Menge Dynamit über Chlorcalcium bis zur Gewichtsconstanz, bringt sie auf ein in einen Trichter gelegtes, getrocknetes und gewogenes Leinenfilter und laugt das Nitroglycerin durch häufiges Aufgiessen von Aether aus. Man kann die Extraction auch durch häufiges Umschütteln mit Aether in einem Kolben und nachheriges Filtriren und Auswaschen mit Aether bewirken. Der Aetherauszug wird in einem kleinen tarirten Becherglase auf dem Wasserbade bei sehr gelinder Temperatur (etwa 40°) vom Aether befreit. Dabei tritt

ein Augenblick ein, wo die bis dahin klare Lösung sich infolge theilweiser Ausscheidung von Nitroglycerin milchig zu trüben beginnt. Von da ab ist die Operation so lange zu beobachten, bis die Trübung wieder verschwindet, wonach man das Becherglas sofort vom Wasserbade entfernt. Im Vacuum über Chlorcalcium wird das Nitroglycerin alsdann von Spuren von Aether und Feuchtigkeit befreit. Hatte man kein Paraffin etc. gefunden, so kann das Nitroglycerin als rein betrachtet werden, sobald es keinen Geruch nach Aether oder Essigäther mehr zeigt und zwei Wägungen übereinstimmen.

Wenn in dem Nitroglycerin noch Paraffin, Harz, Schwefel oder dergleichen gefunden wurde, so wird der von Aether befreite Rückstand nach dem Trocknen gewogen und mit Sodalösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei das Harz in Lösung geht. Man giesst die Lösung ab, wäscht mit Wasser nach und fällt das Harz durch Salzsäure; das Harz wird auf einem bei 100° getrockneten Filter gewaschen, getrocknet und gewogen.

Behandelt man den Rückstand mit hochprocentigem Alkohol, so löst sich das Nitroglycerin auf, während Schwefel und Paraffin zurückbleiben. Man decantirt, erwärmt den Rückstand mit Schwefelammonium, lässt erkalten und durchsticht die Paraffinschicht, worauf man die Lösung abgiesst, das Paraffin mit Wasser wäscht, trocknet und wägt. Die Menge des Nitroglycerins und des Schwefels wird aus den Differenzen gefunden. Soll der Stickstoff des Nitroglycerins bestimmt werden, so kann dieses in Lunge's Nitrometer (S. 517) oder nach der Schulze-Tiemann'schen Methode geschehen. Scheiding (loc. cit.) benutzt dazu die S. 520 abgebildete Bürette. Man füllt in den Zersetzungskolben etwas Wasser und nur einen Theil der erforderlichen Eisenchlorürlösung, kocht luftleer, lässt erkalten und saugt dann das Nitroglycerin ein, spült mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Schwefelsäure nach, giebt den Rest des Eisenchlorürs und schliesslich Salzsäure hinzu.

Wenn der Rückstand von der Aetherextraction nur aus feuerbeständigen Stoffen besteht, so wird er im trockenen Luftstrome bei 60° getrocknet und gewogen, sodann geglüht und nach dem Erkalten wieder gewogen, um zu erfahren, ob kleine Mengen von organischen Substanzen im Rückstande enthalten waren.

Waren bei der qualitativen Analyse andere Substanzen gefunden worden, so wird der Rückstand zuerst auf dem Filter getrocknet und gewogen, worauf die Bestimmung der verschiedenen Zusätze, wie Natrium-, Ammonium-, Calcium-, Magnesiumcarbonat, Kalium-, Natrium-, Ammonium-, Baryumnitrat, Kaliumchlorat, Kochsalz, Braunstein etc., nach den gewöhnlichen Methoden ausgeführt wird [1]).

---

[1]) In O. Guttmann's Industrie der Explosivstoffe (1895), S. 492 und 493 ist hierzu eine unglaubliche Vorschrift angegeben, welche unverändert in ein anderes bekanntes analytisches Werk übergegangen ist.

Nachdem man die genannten Substanzen mit Wasser, zur Bestimmung der löslichen Salze, und dann mit verdünnten Säuren (Bestimmung von Kalk und Magnesia) ausgezogen hat, bleiben im Rückstande noch die unlöslichen Mineralsubstanzen, wie Kieselguhr (hauptsächlich aus Kieselsäure bestehend), Randanit (verwitterter Feldspath), Trippel, Thon etc., ferner Kohle und organische Stoffe, wie Holzmehl u. dergl. Man zerstört die organischen Stoffe durch Verbrennen, wägt den Rückstand und bestimmt in diesem die einzelnen unlöslichen mineralischen Stoffe.

Nach F. Scheiding (loc. cit.) sind die Bestandtheile des Dynamits Kieselguhr, Schwerspath und in geringerer Menge Magnesiumcarbonat und Kreide. Schwerspath ist nicht als Verfälschung zu betrachten, da er bei guter Kieselguhr nothwendig ist, um dem Dynamit die zur vortheilhaften Sprengwirkung erforderliche Weichheit zu geben.

Die Probe auf Zersetzbarkeit durch die Wärme (Stabilitätsprobe) wird mit dem aus dem Dynamit ausgezogenen Nitroglycerin ausgeführt (s. S. 516, 2.).

Sprenggelatine und Gelatinedynamite.

Die Sprenggelatine besteht aus einer Mischung von Nitroglycerin mit Nitrocellulose und wird dargestellt, indem man lösliche Schiessbaumwolle (Collodiumwolle) in solchem Verhältniss (8 bis 10 Proc.) in Nitroglycerin auflöst, dass eine gelatinöse, elastische Masse entsteht. Durch Vermischen von Sprenggelatine mit den beim Dynamit genannten Substanzen entstehen die Gelatinedynamite, welche dem Kieselguhrdynamit ähnlicher sind.

Die von F. Hess (S. 523) angegebene Analysenmethode ist nach O. Guttmann noch in Gebrauch.

Qualitative Analyse. Man schneidet aus der Mitte der Patrone eine Scheibe heraus, zertheilt sie möglichst fein mit Hülfe eines Messers aus Horn oder Holz in kleine Würfel und übergiesst sie in einem kleinen Kolben mit einem Gemisch aus 2 Thln. wasserfreiem Aether und 1 Thl. absolutem Alkohol, in welchem Nitroglycerin, Collodiumwolle, sowie etwa vorhandene Beimengungen von Campher, Harz, Paraffin und Schwefel sich lösen. Der Auszug wird mit einem Ueberschuss, etwa dem dreifachen Volumen, von Chloroform versetzt, wodurch die Collodiumwolle ausfällt. Man giesst die überstehende Lösung ab, presst den Rückstand zwischen Filtrirpapier und erkennt die Collodiumwolle an ihrer Entzündlichkeit, an der Explodirbarkeit beim Schlagen auf dem Amboss, sowie an ihrem Verhalten gegen Schwefelnatriumlösung, von welcher sie beim Kochen gelöst wird. Beim Erhitzen mit einer mit Salzsäure angesäuerten Eisenvitriollösung muss sie die Stickoxydreaction geben.

Die abgegossene Lösung, welche das Nitroglycerin enthält, wird

durch Erhitzen auf 30° vom grössten Theile des Aethers, Alkohols und Chloroforms, und bei 80° vollständig von diesen Lösungsmitteln befreit.

Den beim Aetheralkoholauszug bleibenden Rückstand untersucht man in derselben Weise, wie beim Dynamit (S. 523) angegeben wurde. Vermuthet man darin in Aetheralkohol unlösliche Nitrocellulose und nicht nitrirte Cellulose, so wäscht man den Rückstand zur Entfernung der löslichen Salze mit Wasser und kann nun die Nitrocellulose erkennen:

1. Durch Betrachtung unter dem Mikroskope im polarisirten Lichte. Die Hexanitrocellulose zeigt blaue Farbe, während die unveränderte Cellulose hell gelbroth aufleuchtet [1]).
2. Durch Kochen des Rückstandes mit salzsäurehaltiger Lösung von Eisenvitriol, wobei die Stickoxydreaction auftritt.
3. Durch Kochen des Rückstandes mit alkoholischer Kalilösung und Filtriren, wonach sich in dem mit Schwefelsäure schwach angesäuerten Filtrate freie Salpetersäure oder salpetrige Säure nachweisen lassen.

Quantitative Analyse. Man bereitet sich ein Muster, schneidet es mit einem Hornspatel in kleine Würfel und lässt dieselben fünf bis sechs Tage lang im Exsiccator über Chlorcalcium zur Bestimmung des Feuchtigkeitsgehaltes stehen. 5 g Substanz werden in einem Erlenmeyer-Kölbchen mit 200 ccm Aetheralkohol übergossen und über Nacht oder unter häufigem Umschütteln einige Stunden lang stehen gelassen. Wegen der gelatinösen Natur der ätheralkoholischen Lösung empfiehlt es sich nicht, das Unlösliche durch Filtration zu trennen. Man versetzt besser direct mit überschüssigem Chloroform und filtrirt alsdann durch ein getrocknetes und gewogenes Leinwandfilter. Man trocknet bei 60° im Luftstrome und erfährt aus der Gewichtsdifferenz das in Lösung gegangene Nitroglycerin, welches aber noch Paraffin etc. enthalten kann (s. bei Dynamit S. 525). Etwa vorhandenen Campher erkennt man nach dem Verdunsten des Aetheralkohols und Chloroforms durch den Geruch.

Der bei 60° getrocknete und gewogene Rückstand enthält die gefällte Nitrocellulose sowie alle in Aetheralkohol unlöslichen Beimischungen des Sprengmittels. Man behandelt ihn, wie beim Dynamit (S. 525) zur Bestimmung löslicher Salze. Einen gewogenen Theil des dabei bleibenden Rückstandes kocht man mit einer concentrirten Lösung von Schwefelnatrium, wodurch die Nitrocellulose in Lösung geht. Man filtrirt durch ein gewogenes Filter, wäscht mit Wasser sorgfältig aus, trocknet, wägt und findet den Gehalt an Nitrocellulose aus der Gewichtsdifferenz. In einem anderen Theile des Rückstandes löst man mit verdünnter Säure die etwa vorhandenen Carbonate des Calciums und Magnesiums, deren Mengen bestimmt werden, wonach der gewaschene, getrocknete und gewogene Rückstand von dieser Behandlung

[1]) Vergl. Lunge und Weintraub, loc. cit. S. 471.

organische und mineralische Aufsaugestoffe enthält. Letztere lassen sich durch Einäschern bestimmen. Da die Extraction der Nitrokörper aus dem Gelatinedynamit niemals ganz genaue Resultate ergiebt und die Bestimmung der Zumischpulver besser mit grösseren Mengen vorgenommen wird, so empfiehlt es sich, eine grössere Partie des Explosivstoffes vorzubereiten und stets aliquote Theile derselben zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile zu benutzen.

F. Scheiding (loc. cit.) behandelt die Sprenggelatine zuerst mit Aether, wodurch das Nitroglycerin ausgezogen wird. Darauf wird der Salpeter mit Wasser ausgezogen, der Rückstand getrocknet und die Collodiumwolle mit kaltem Essigäther ausgezogen. Kommt es in Ausnahmefällen auf den Gehalt an Schiessbaumwolle an, so wird vorher mit Aetheralkohol (2 : 1) extrahirt, bevor Essigäther, der beide Arten Nitrocellulose löst, genommen wird.

Diese Extractionen werden in einem Scheidetrichter vorgenommen, indem man das Lösungsmittel wiederholt in kleinen Antheilen und jedesmal längere Zeit einwirken lässt, ehe man es ablässt.

Soll in dem wässerigen Auszuge noch etwa vorhandene Soda bestimmt werden, so verfährt man in folgender Weise: Man bestimmt das Gesammtgewicht der Salze durch Eindampfen eines aliquoten Theiles der Lösung, die Alkalität durch Titriren eines anderen Antheiles und verdampft alsdann diesen im Schulze-Tiemann'schen Apparate zur Bestimmung des Nitratstickstoffs in Scheiding's Bürette (S. 520).

Was nach dem Extrahiren der genannten Stoffe übrig bleibt, ist Holzmehl, ein mineralischer, säurebindender Zusatz, wie Kreide oder Magnesiumcarbonat, wenn keine Soda angewandt war, ferner oft rother Bolus und zuweilen Schwerspath, welche nach den üblichen Methoden zu trennen sind. Schwerspath ist bei Gelatinedynamit als Verfälschung zu bezeichnen (vergl. S. 526).

Rauchloses Pulver.

O. Guttmann theilt die bis jetzt bekannten rauchlosen Pulver in drei Classen ein: erstens solche, bei welchen nur Nitrocellulose, lösliche oder unlösliche (S. 513), verwendet wird, die durch irgend ein Lösungsmittel eine hornartige Structur bekommen hat und sodann zu Blättchen oder Schnüren umgestaltet wird; zweitens solche, bei welchen Nitroglycerin und Nitrocellulose mit oder ohne Zuhülfenahme eines Lösungsmittels in eine solche hornartige Substanz verwandelt werden; drittens solche, welche Nitroderivate der aromatischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Phenol, Toluol, Naphtalin etc.) für sich oder neben Nitrocellulose enthalten.

Eine einheitliche Analysenmethode lässt sich daher nicht aufstellen, sondern die verschiedenen Regierungen erlassen besondere Vor-

schriften für die Prüfung der ihnen zu machenden Lieferungen. Je nach dem Ergebniss der qualitativen Untersuchung sind die für Nitrocellulose, Dynamit etc. angegebenen Methoden anwendbar. Die Proben müssen wegen der grösseren Härte der rauchlosen Pulver zunächst auf einer nach Art der Kaffeemühlen eingerichteten Mühle fein gemahlen werden. Etwa vom Reibkegel der Mühle herrührende Eisentheilchen können mit einem Magneten entfernt werden. Am besten ist es, die ersten durch die Mühle gehenden Antheile des Pulvers zu verwerfen.

Die Feuchtigkeit wird durch Trocknen im Exsiccator und etwa noch anhaftendes Lösungsmittel durch Trocknen bei etwa 40° bestimmt. Enthält das Pulver Nitroglycerin, so darf das Erwärmen nicht weit über 40° und nicht länger als eine Stunde geschehen (vergl. S. 523).

Durch Behandeln mit Aether zieht man das Nitroglycerin sowie nitrirte aromatische Kohlenwasserstoffe aus. Im Rückstande trennt man durch Aetheralkohol die lösliche Nitrocellulose von der unlöslichen (S. 522), welche letztere durch Schwefelnatrium von nicht nitrirter Cellulose getrennt werden kann. Nur aus Nitrocellulose bestehende Pulver, sogenannte Schiesswollpulver, werden wie Nitrocellulose untersucht.

Soll der Stickstoffgehalt bestimmt werden, so bringt man die Probe in den Becher des Nitrometers (S. 517), giesst durch das S-förmige Trichterrohr die Schwefelsäure hinzu und bewirkt die Lösung des rauchlosen Pulvers, welche nur langsam von statten geht.

Argon.

Cavendish hatte im Jahre 1785 gefunden, dass nach Entfernung aller damals bekannten Beimischungen aus der Luft und nach Entfernung des Sauerstoffs und des Stickstoffs ein Gasrest von 0,6 Vol.-Proc. zurückbleibt, dessen Natur aber nicht erkannt wurde. Im Jahre 1894 fand Rayleigh[1]) bei Untersuchungen über die Dichte des Stickstoffs, dass der aus der atmosphärischen Luft gewonnene Stickstoff $^1/_2$ Proc. schwerer ist, als der auf chemischem Wege dargestellte (vergl. S. 442). Der Grund hierfür wurde in einem Gehalte des atmosphärischen Stickstoffs an einem bis dahin unbekannten Gase, dem *Argon*, erkannt[2]).

Um das Argon in der Luft oder in anderen Gasgemischen nachzuweisen, muss man zunächst das Gas in der Weise rein darstellen, dass man alle anderen beigemischten Gase entfernt, da weder Verbindungen des Argons noch Absorptionsmittel für dasselbe bekannt sind. Ob man es mit dem reinen Gase zu thun hat, lehrt alsdann die spectroskopische Untersuchung.

Während Wasserdampf, Kohlendioxyd, Sauerstoff etc. leicht durch directe Absorption aus der Luft zu entfernen sind, erfordert die Entziehung des Stickstoffs umständlichere Methoden. Ein Mittel besteht darin, durch die mit überschüssigem Sauerstoff gemischte, über Wasser oder besser über Alkalilauge abgeschlossene Luft Inductionsfunken schlagen zu lassen, bis aller Stickstoff mit Sauerstoff zu Stickstoffperoxyd, und dieses in Gegenwart von Wasser in Salpetersäure, oder in Gegenwart von Alkalilauge in Nitrat übergeführt ist. Nach Absorption des Sauerstoffs bleibt das Argon übrig, aber die Methode ist sehr zeitraubend. Die gewöhnliche Gewinnung des Argons aus der Luft beruht auf der Absorption des Stickstoffs durch erhitztes Magnesium oder Lithium, indem der Stickstoff sich mit diesen Metallen unter starker Wärmeentwicklung zu Nitriden verbindet, z. B.:

$$3\,Mg + N_2 = Mg_3N_2.$$

---

[1]) Proc. Roy. Soc. Lond. 53, 146, 893 (1892); 55, 340 (1894). — [2]) *Lord* Rayleigh und W. Ramsay, Chem. News 71, 51 (1895); Zeitschr. f. phys. Chem. 16, 344 (1895).

Anstatt des Magnesiums allein benutzt W. Hempel ein Gemisch von 1 Gew.-Thl. metallischem Magnesium in Form von Feilspänen, 5 Gew.-Thln. frisch gebranntem Kalk, bis zur Mohnsamengrösse zer- ... Gew.-Thln. ..., metalli-

..., mit wel- ... das Argon ...senen Gas- ...eidet, um ...nessen, ist ...ildet. Was ... Apparate ..., die sorg- ...ng sämmt- ...ungsstellen ...r. Die drei ...en des ge- ...rensystems ... sich unter

Fig. 94.

Quecksilber in den drei untergestellten Bechergläsern, und ebenso sind die drei Glashähne b, c, d durch Ansatzglocken und Ansatzröhren zum Abdichten mit Quecksilber eingerichtet.

Die Hempel'sche Magnesiummischung befindet sich in dem schwer schmelzbaren Rohre *B*. Durch den Zweiweghahn *c* kann dieses Rohr in Verbindung gesetzt werden einerseits mit dem Apparate *a*, *b*, *A*, um aus diesem das argonhaltige Gasgemisch aufzunehmen, und anderseits mit den Röhren *D*, *E*, *F*, in welchen das von Stickstoff befreite Argon eine letzte Reinigung erfährt, bevor es durch den Hahn *d* mittelst einer Luftpumpe in die Messbürette hinübergesogen wird.

An Absorptionsmitteln enthält der Apparat in der Kugel *a* Phosphorpentoxyd zum Trocknen des zu untersuchenden Gasgemisches, in der Röhre *D* Kupferoxyd zur Entfernung von Spuren von Wasserstoff oder Kohlenwasserstoffen aus dem von Stickstoff befreiten Argon, in *E* Aetzkali und in *F* Phosphorpentoxyd zur Reinigung des Argons von Spuren von Kohlendioxyd und Wasserdampf. Sämmtliche Absorptionsmittel sind zwischen losen Asbestpfropfen eingeschlossen, um ein Mitreissen von Substanz zu vermeiden.

Zur Ausführung des Versuches pumpt man zunächst mit einer am rechten Ende des Apparates angeschlossenen Quecksilberluftpumpe das Rohrsystem bei geschlossenem Hahn *b* annähernd luftleer und saugt durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *b* das Quecksilber im Rohre *A* bis an die Bohrung des Hahnes empor. Dann erhitzt man das Rohr *B* zum starken Glühen, wodurch eine sehr erhebliche Gasentwicklung aus der Mischung veranlasst wird [1]). Man evacuirt weiter und erhitzt, wenn wieder annähernde Luftleere erreicht ist, das mit Kupferoxyd gefüllte Rohr *D*, wonach man so lange weiter pumpt, bis nur noch kleine, zu vernachlässigende Gasmengen bei einem Hube der Luftpumpe entfernt werden können. Diese Arbeit nimmt etwa zwei Stunden in Anspruch.

Der auf diese Weise vollständig luftleere Apparat ist nun bereit zur Aufnahme des zu analysirenden Gasgemisches, welches, von allen absorbirbaren oder verbrennbaren Bestandtheilen befreit, sich in der Gaspipette *G* befindet. Man drückt das Gas zuerst in die Röhre *A*, schliesst dann die Kugel *a* durch den Hahn *c* ab und lässt das Gas durch langsames Oeffnen des Hahnes *b* sich in die Kugel *a* ausdehnen. Hierauf schliesst man zunächst wieder Hahn *b* und stellt durch den Hahn *c* die Kugel *a* mit dem Rohre *B* in Verbindung. Durch vorsichtiges Oeffnen des Hahnes *b* lässt man nun die ganze Gasmenge aus *A* nachsaugen und vermeidet, dass Quecksilber in die Kugel *a* eintritt.

Hat man nur sehr wenig Gas zur Verfügung, so kann man den Apparat mit reinem Wasserstoff, den man aus einer Gaspipette in *A* einführt, nachspülen. Nach etwa $1/_4$ Stunde schliesst man den Hahn *d* und lässt das rückständige Argon in die Röhren *D*, *E* und *F* treten, worauf man wieder Gas aus *a* nach *B* saugt. Der Hahn *d* ist noth-

---

[1]) War Magnesium behufs Reinigung im Wasserstoffstrome destillirt worden, so kann das Metall Wasserstoff enthalten [J.-B. Dumas, Compt. rend. **90**, 1028 (1880)].

wendig, weil bei sehr schnellem Durchströmen der Gase in den leeren Raum einer grossen Quecksilberluftpumpe leicht unverbrannte Gase durch das Kupferoxyd der Röhre *D* gehen würden. Die Absorptionsröhren *D*, *E* und *F* sind aber nöthig, weil es nicht möglich ist, bei der gewöhnlichen Art und Weise, wie man die absorbirbaren Gase entfernt, die letzten Spuren derselben wegzuschaffen.

Ist nun die ganze zu untersuchende Gasmenge einige Zeit in den Röhren *B*, *D*, *E*, *F* gewesen, so öffnet man vorsichtig den Hahn *d* und pumpt das Argon mit der Luftpumpe behufs Messung in ein graduirtes Rohr *E*, wie dies beim Gebrauch der Töpler'schen Luftpumpe im Artikel „Elementaranalyse" beschrieben wird.

Zur spectralanalytischen Untersuchung des Argons muss das Gas in Plücker'sche Röhren gefüllt werden. Zu diesem Zwecke führt man dasselbe nach der Messung aus der Bürette in eine Gaspipette und aus dieser wieder in das Rohr *A* zurück und wiederholt die Absorption. Während der ganzen Zeit müssen die Röhren *B* und *D* im Glühen erhalten werden, weil sie beim Abkühlen zerspringen. Bei diesem Versuche hat man zwischen die Luftpumpe und den Hahn *d* ein Glasrohr eingeschaltet, an welches zwei Zweigrohre angeschmolzen sind, so dass das Ganze ein Kreuzstück bildet. An das eine Zweigrohr ist ein absteigendes, als Quecksilbermanometer dienendes Rohr angeschmolzen, während an das andere Zweigrohr, unter Zwischenschaltung eines mit Schaumgold gefüllten Rohres, die Plücker'sche, mit Aluminiumelektroden [1]) versehene Röhre angeschmolzen ist. Das Manometerrohr ist nöthig, um den Gasdruck zu kennen, bei welchem das Argon in die Plückerröhre eingeschmolzen wird, weil das Gas bei verschiedenem Druck verschiedene Spectren zeigt (s. weiter unten). Das Schaumgold dient zur Absorption von Quecksilberdämpfen [2]).

Bemerkungen zu vorstehender Methode. Die Hauptschwierigkeit, den Apparat luftdicht zu machen, überwindet Hempel durch die beschriebene Abdichtung der Verbindungen mit Quecksilber, und diese ist auch bei sorgfältig geschliffenen Glashähnen, zu deren Fettung sich Lanolin bewährt, unerlässlich. Die Töpler'sche Quecksilberluftpumpe [3]) empfiehlt sich besonders zu genanntem Zweck, weil sie weder Hähne, noch Ventile, noch schädlichen Raum besitzt.

Um aber grosse Gasverdünnung in möglichst kurzer Zeit zu erreichen, muss nach Hempel die Luftpumpe im Innern ganz trocken und das Quecksilber frei von Staubtheilchen sein. Wie die meisten Flüssigkeiten, so hat auch das Quecksilber die Eigenschaft, Staub in

---

[1]) Das Aluminium absorbirt noch Spuren von fremden Gasen, wie Stickstoff, Wasserstoff, Quecksilber [J. M. Eder und E. Valenta, Monatsh. f. Chem. 17, 609 (1896)]. — [2]) Vergl. E. Dorn und H. Erdmann, Liebig's Ann. 287, 230 (1895). — [3]) Dingler's polyt. Journ. 163, 426 (1862) und W. Hempel, Gasanalyt. Meth. 1900.

sich suspendirt zu erhalten, der sich selbst bei tagelangem Stehen daraus nicht völlig abscheidet.

Das Spectrum des Argons ist, wie schon angedeutet, verschieden je nach dem im Plücker'schen Rohre herrschenden Druck und ändert sich auch mit der Spannung und Intensität des elektrischen Stromes. Das bei sehr starker Verdünnung (unter 1 mm Druck) und bei starker Stromspannung erhaltene Spectrum zeichnet sich durch grossen Reichthum an blauen Linien aus (siehe die Spectraltafel); bei einem Druck von etwa 3 mm und geringerer Spannung treten die rothen Linien stärker hervor (rothes Spectrum der Tafel). Bei einem Druck von 20 mm und sehr starker Stromintensität ändert sich die Helligkeit der Linien (weisses Spectrum von J. M. Eder und E. Valenta [1]); das grüne Spectrum wird mit einem Gase unter 100 bis 200 mm Druck erhalten. Die dem blauen, rothen und grünen Spectrum gemeinsamen Linien sind zwei schwache Linien im Roth.

Alle Versuche, das Argon mit irgend einer Substanz in Reaction zu bringen, sind bisher gescheitert, Verbindungen des Gases sind also nicht bekannt. Bei gewöhnlicher Temperatur löst 1 Liter Wasser ungefähr 40 ccm Argon auf, weshalb Flusswasser, Seewasser und Regenwasser Spuren des Gases enthalten; in diese geht es über aus der Luft, welche gegen 1,3 Gew.-Proc. Argon enthält. Ueber die Löslichkeit bei verschiedenen Temperaturen siehe T. Estreicher [2]).

In vielen Mineralquellen ist Argon gefunden worden. In einigen schwefelhaltigen Quellen der Pyrenäen fand Ch. Bouchard [3]) Argon (neben Helium) sowohl in dem aus diesen Quellen frei aufsteigenden Stickstoff als auch in gelöstem Zustande, indem er das Gas mit Hülfe der Quecksilberluftpumpe oder durch Kochen des Wassers austrieb. M. Bamberger [4]) hat in den hauptsächlich aus Stickstoff bestehenden Gasen einer Quelle in Perchtoldsdorf bei Wien etwa 1 Vol.-Proc. Argon nachgewiesen. G. Tschernik hat Argon in den Gasen eines Cerminerals vom Kaukasus gefunden [5]).

Ueber Darstellung grösserer Mengen reinen Argons zur Feststellung seiner physikalischen Constanten siehe W. Ramsay und M. W. Travers [6]).

---

[1]) Denkschrift d. Akademie in Wien, math.-naturw. Classe, 1896. — [2]) Zeitschr. f. physik. Chem. 31, 176 (1900). — [3]) Compt. rend. 121, 392 (1895). — [4]) Monatsh. f. Chem. 17, 604 (1896). — [5]) Zeitschr. f. Krystallogr. 31, 514 (1899). — [6]) Proc. Roy. Soc. London 64, 183 (1898); Zeitschr. f. physik. Chem. 28, 241 (1899).

Helium.

Die Linien des Heliumspectrums wurden zuerst als die eines neuen Stoffes im Jahre 1868 von Janssen und später von Norman Lockyer im Spectrum der Sonnenchromosphäre und der Protuberanzen entdeckt. Lockyer, welcher das Spectrum mit Frankland untersuchte, gab dem unbekannten Elemente den Namen Helium. Im Jahre 1882 fand Palmieri bei der Untersuchung eines lavaähnlichen Auswurfs des Vesuvs die charakteristische gelbe Linie des Heliumspectrums zuerst in einem irdischen Stoffe. Erst im Jahre 1895 gelang es W. Ramsay [1]) und unabhängig von ihm P. T. Clève [2]), die Substanz, welcher das Spectrum zukommt, in Form eines aus dem Cleveït erhaltenen Gases zu isoliren. Das Helium kommt in einigen Mineralien in gebundenem Zustande vor; es sind dies namentlich diejenigen, welche Uran oder die seltenen Erden enthalten, wie Cleveït, Uranpecherz, Bröggerit, Monazit, Samarskit, Yttrotantalit. Kleinere Mengen wurden auch im Hjelmit, Fergusonit, Tantalit, Xenatim und Orangit gefunden [3]). In diesen Mineralien begleitet das Helium den in Form von Nitrid gebundenen Stickstoff, z. B. im Uranpecherz, und ersetzt ihn manchmal ganz, wie im Cleveït. Aus 3,6 g des letzteren Minerals erhielt Ramsay durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in $^1/_2$ Stunde 26 ccm fast reines Heliumgas.

H. Kayser [4]) fand Helium neben Argon auch in den Quellen von Wildbad im Schwarzwald, Rayleigh erhielt aus den Quellen von Bath 1,2 Vol. Helium aus 1000 Vol. Quellgas. Auch in den Geyserquellen auf Island sowie in stickstoffhaltigen Schwefelquellen der Pyrenäen kommt Helium vor; ferner in äusserst geringer Menge in der atmosphärischen Luft.

Um Helium aus einem Mineral, z. B. dem Cleveït, zu gewinnen, mengt man das fein gepulverte Mineral mit dem doppelten Gewichte an Kaliumhydrosulfat, $KHSO_4$, und bringt die Mischung in eine Röhre

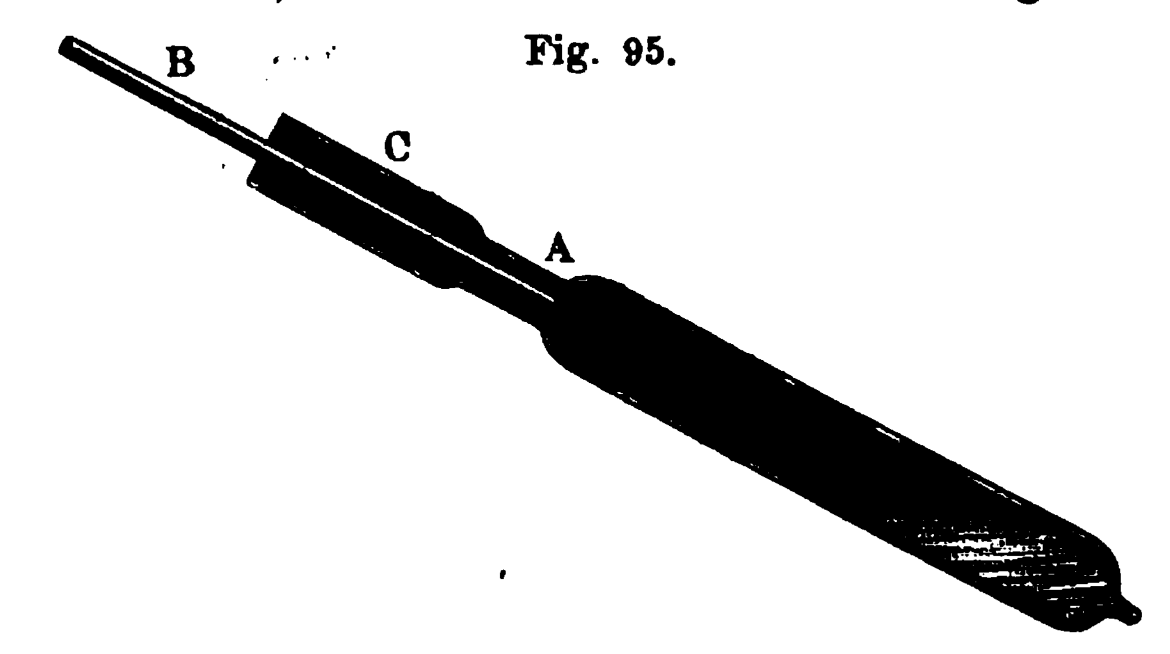
---

[1]) Chem. News 71, 151 (1895). — [2]) Compt. rend. 130, 834 (1895). — [3]) W. Ramsay u. M. W. Travers, Proc. Roy. Soc. London 60, 442 (1897). — [4]) Chem.-Ztg. 19, 1549 (1895).

aus schwer schmelzbarem Glase, Fig. 95, welche, wie in Fig. 96 dargestellt, mit einer Quecksilberluftpumpe verbunden wird. Die Röhre ist bei *A* verengt, und an dieser Stelle ist das mit einem Stück Gummischlauch überzogene Ende des Glasrohres, welches die Röhre mit der Luftpumpe verbindet, eingesetzt und der luftdichte Abschluss durch Quecksilber bei *C* gesichert. Nachdem man die Röhre luftleer gemacht hat, erhitzt man das Rohr zum Glühen und saugt das Gas mit der Luftpumpe ab. Benutzt man die Töpler'sche Pumpe, so kann das Gas in der beim Artikel „Elementaranalyse" angegebenen Weise in einer Röhre aufgefangen und gemessen werden.

Zur Austreibung des Heliums aus einem Mineral und zum Auffangen des Gases in einer Plückerröhre benutzt H. Erdmann den in Fig. 96 abgebildeten Apparat. Nachdem man das gepulverte Mineral kurze Zeit an der Luft oder im Vacuum erhitzt hat, um Wasser, Kohlendioxyd und andere Gase, welche weniger fest gebunden sind, als das Helium, zu entfernen, mischt man es mit dem gleichen Gewicht

Fig. 95.



geschmolzenen und gepulverten Kaliumdichromats und bringt das Gemisch in die Röhre *b*. Diese Röhre ist unter Zwischenschaltung des mit Natronkalk und Phosphorpentoxyd gefüllten Rohres *np* mit dem Hahn *h* der Luftpumpe *Q* verbunden. Die Luftpumpe steht ferner durch den Hahn *H*, die Glasfeder *f* und das mit Schaumgold und Phosphorpentoxyd gefüllte Rohr *ap* in Verbindung mit dem Plückerrohre *pl*.

Man beginnt damit, bei geschlossenem Hahn *H* die Röhren *b* und *np* luftleer zu pumpen; alsdann öffnet man den Hahn *H* und pumpt auch das Plückerrohr vollkommen luftleer. Dass der ganze Apparat vollkommen luftleer ist, erkennt man daran, dass der in Betrieb gesetzte Inductor *J* in der Plückerröhre reichlich grünes Kathodenlicht erzeugt. Man schliesst alsdann die Luftpumpe ab und erhitzt das Rohr *b*. Das entwickelte Helium wird durch den Natronkalk und das Phosphorpentoxyd der Röhren *np* und *ap* von den letzten Spuren von Kohlendioxyd und Wasserdampf befreit, und Quecksilberdämpfe, welche aus der Luftpumpe stammen, werden vom Schaumgold in *ap* zurückgehalten (vergl. S. 533).

Sobald die Plückerröhre beginnt, anstatt des grünen Kathoden-

eine geringe Beweglichkeit zu geben, welche zur Einstellung des Plückerrohres auf den Spalt des Spectroskops nöthig ist.

Um reines Helium, z. B. zum Zweck der Dichtigkeitsbestimmung des Gases, darzustellen, verfährt man nach N. A. Langlet [1]) in folgender Weise. Ein 1 m langes Rohr aus schwer schmelzbarem Glase wird mit einer etwa 10 cm langen Schicht von Mangancarbonat beschickt, dann beinahe zur Hälfte mit einer Mischung aus 3 Thln. gepulvertem Cleveït und 2 Thln. Kaliumpyrosulfat gefüllt. Etwa 20 cm weit von der Mündung wird ein Asbestpfropfen eingeschoben, und dann eine 10 cm lange Schicht grobkörniges Kupferoxyd aufgefüllt. Man erhitzt das Kupferoxyd zum Glühen und erhitzt darauf das Mangancarbonat, um die Luft so viel wie möglich durch Kohlendioxyd zu verdrängen. Alsdann erhitzt man die Mischung einige Augenblicke ihrer ganzen Länge nach und verdrängt das sich zuerst entwickelnde, noch lufthaltige Gas durch Kohlendioxyd. Endlich bringt man die Mischung, wie bei der organischen Elementaranalyse, von vorn nach hinten zu langsam bis zum vollen Glühen und fängt das lebhaft sich entwickelnde Gas über 50 procentiger Kalilauge auf.

Um das Gas von den letzten Spuren von Wasserstoff, Wasserdampf und Stickstoff zu befreien, leitet man es durch ein langes, 1 cm weites Rohr aus schwer schmelzbarem Glase, welches der Reihe nach Kupferoxyd, Phosphorpentoxyd und Magnesium enthält, von denen das Kupferoxyd und das Magnesium bis zum starken Glühen erhitzt werden. Aus diesem Rohre lässt man das Helium in ein evacuirtes Rohr oder einen evacuirten Ballon übertreten.

Um Helium und Argon zu trennen, lässt M. W. Travers [2]) das Gasgemisch durch eine mit Platinelektroden versehene Plückerröhre circuliren, wobei das Helium durch das Platin absorbirt wird, während das Argon nur spurenweise vom Platin aufgenommen wird.

Ueber das chemische Verhalten des Heliums ist nichts weiter bekannt, als dass es bezüglich der Unfähigkeit des Elementes, Verbindungen einzugehen, mit dem des Argons übereinstimmt. Seine Löslichkeit ist viel geringer als die des Argons, indem 1 Liter Wasser zwischen 0^{0} und 15^{0} nur 15 bis 14 ccm Helium aufnimmt (T. Estreicher, loc. cit.).

Die Spectraltafel enthält ausser den Spectren des Argons und des Heliums auch die Spectren des Kryptons, Neons und Xenons, welche als Begleiter des Argons sich in sehr geringer Menge in der Luft finden [3]).

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 10, 289 (1895). — [2]) Proc. Roy. Soc. London 60, 449 (1897). — [3]) W. Ramsay und M. W. Travers, Chem. News 78, 154 (1898); Zeitschr. f. physik. Chem. 26, 564 (1898); 38, 641 (1901); Proc. Roy. Soc. London 67, 329 (1901).



Spectra der Edelgase.

Zu Seite 538 von Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. II.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.



Tafel II.

Spectra der Hauptgase.

Zu Seite 598 von Classen, Ausgewählte Methoden der analytischen Chemie. II.

Verlag von Friedr. Vieweg & Sohn in Braunschweig.

Phosphor.

Qualitativer Nachweis.

Der gewöhnliche, farblose oder gelbliche Phosphor ist in Wasser unlöslich, er oxydirt sich aber unter Wasser; infolge dessen enthält das zum Aufbewahren dienende Wasser Sauerstoffverbindungen des Phosphors in Lösung (phosphorige Säure, Phosphorsäure und Unterphosphorsäure). Unter Wasser erwärmt, schmilzt er bei 44° und geht beim Sieden des Wassers mit den Dämpfen über, trotzdem sein Siedepunkt bei 290° liegt. In Alkohol und Aether ist der Phosphor sehr wenig löslich, mehr in fetten und ätherischen Oelen, sehr leicht und reichlich in Schwefelkohlenstoff.

Wegen seiner Eigenschaft, sich an der Luft leicht zu oxydiren und sich dabei so stark zu erwärmen, dass er verbrennt, kann der weisse Phosphor als Analysenobject nur in Mischungen vorkommen, welche ihn vor der Oxydation schützen, wie in den Zündmassen der Streichhölzer und in Phosphorpasten. In besonderen, gerichtlichen Fällen kann es sich um den Nachweis des Phosphors in Nahrungsmitteln und dem Mageninhalt handeln. Die Gegenwart von weissem Phosphor giebt sich meistens schon durch den eigenthümlichen, widerlichen Geruch zu erkennen, welcher jedoch durch andere stärkere Gerüche verdeckt werden kann. Phosphorhaltige Massen leuchten im Dunkeln, wenn man sie gelinde erwärmt und den Phosphor durch Schütteln oder Umrühren in vielfache Berührung mit der Luft bringt. Jedoch tritt das Leuchten nur in sauer reagirenden Massen ein; man beobachtet es also nicht in Massen, welche z. B. durch Fäulniss ammoniakalisch geworden sind. Auch gewisse organische Verbindungen verhindern das Leuchten (s. weiter unten). Ansäuern mit Weinsäure ruft das Leuchten hervor. Anderseits kann ein Phosphoresciren aber auch durch andere Ursachen hervorgebracht werden, so dass das Leuchten im Dunkeln allein noch kein Beweis für die Anwesenheit von freiem Phosphor ist. Lässt man Phosphordampf auf eine Lösung von Silbernitrat einwirken, so entsteht infolge von Reduction ein schwarzer Niederschlag von Phosphorsilber, gemengt mit metallischem Silber, während

die Lösung Phosphorsäure enthält. Diese Reaction wendet man nach J. Scherer[1]) als Vorprobe auf Phosphor in der Weise an, dass man eine kleine Menge der Substanz, mit Wasser zu einem dünnflüssigen Brei angerührt und mit Schwefelsäure angesäuert, in einen Kolben bringt und in den Hals mittelst eines lose aufliegenden Korkes zwei Streifen Filtrirpapier einhängt, von welchen der eine mit einer neutralen Lösung von Silbernitrat, der andere mit einer alkalischen Lösung von Bleiacetat getränkt ist. Schwärzt sich der mit Silberlösung getränkte Papierstreifen beim Erwärmen des Kolbens auf 30 bis 40° auch nach längerer Zeit nicht, so ist kein freier Phosphor vorhanden. Tritt dagegen Schwärzung ein, so kann diese von freiem Phosphor, aber auch von Schwefelwasserstoff oder anderen reducirenden Gasen herrühren. Schwefelwasserstoff würde in diesem Falle auch von dem mit Bleilösung imprägnirten Papierstreifen angezeigt werden. Von entscheidender Bedeutung ist also nur der negative Verlauf des Versuches. Die grosse Empfindlichkeit dieser Probe geht daraus hervor, dass Scherer aus der Masse eines Zündhölzchens, welche etwa 0,5 mg Phosphor enthält, nachdem dieselbe drei bis vier Tage mit etwa 15 ccm Wasser oder Milch im Kölbchen gestanden hatte, deutliche Reaction erhielt.

Ein Verfahren, welches bei eintretender Reaction freien Phosphor in unzweifelhafter Weise nachweist, hat E. Mitscherlich[2]) angegeben. Man erhitzt die Substanz mit Wasser, dem man etwas verdünnte Schwefelsäure hinzufügt, in einem Kolben zum Sieden und leitet die Dämpfe von oben in einen senkrecht oder geneigt stehenden Liebig'schen Kühler mit engem Rohre. Man bemerkt alsdann im Dunkeln an der Stelle, wo die Dämpfe sich in dem engen Rohre condensiren, einen leuchtenden auf- und absteigenden Ring. Um eine Täuschung zu vermeiden, muss natürlich jeder Lichtreflex, der vom Tageslichte oder von der Lampe herrühren könnte, abgehalten werden.

Kohlendioxyd, sowie gewisse flüchtige organische Substanzen verhindern die Lichterscheinung, z. B. Alkohol, Aether, Benzin, Kreosot, Petroleum, ferner ätherische Oele, wie Terpentinöl. Lassen sich die Substanzen leicht überdestilliren, wie Alkohol und Aether, so tritt das Leuchten nachher noch auf; wie bei Gegenwart der anderen Substanzen zu verfahren ist, siehe weiter unten. Das Ansäuern des Kolbeninhaltes hat den Zweck, Ammoniak, welches das Leuchten ebenfalls verhindert, unschädlich zu machen, oder Alkalien, welche mit Phosphor Phosphorwasserstoff bilden, zu neutralisiren. Schwefelwasserstoff, welcher entweder vorhanden ist oder beim Ansäuern frei wird, verhindert das Leuchten und muss daher durch einige Tropfen Eisenchlorid zersetzt werden. Auch oxydirende Substanzen, die z. B. in der Masse der

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 112, 214 (1859). — [2]) Journ. f. prakt. Chem. 66, 238 (1855).

Zündhölzer enthalten sind, müssen unschädlich gemacht werden, zu welchem Zwecke H. Hager[1]) einen Zusatz von etwas Eisenchlorür oder Ferrosulfat empfohlen hat.

Bei dem Destillationsversuche enthält das aus dem Kühlrohre in einen Kolben abtropfende Destillat, falls grössere Mengen Phosphor zugegen waren, kleine Phosphorkügelchen, die durch schwaches Erhitzen des Destillates und Bewegen des Kolbens zu grösseren Tropfen vereinigt werden können. Ausserdem lässt sich im Destillate phosphorige Säure nachweisen (s. diese).

Enthält die zu untersuchende Masse organische Substanzen, welche, wie die vorhin erwähnten, das Leuchten des Phosphors verhindern, und finden sich keine Phosphorkügelchen im Destillate, so destillirt man den Phosphor zunächst in einem Strome von Kohlendioxyd, um Oxydation zu verhüten, und leitet die Dämpfe in neutrale Silbernitratlösung. R. Fresenius und C. Neubauer[2]) haben gezeigt, dass hierbei fast zwei Drittel des Phosphors als Phosphorsilber (gemengt mit metallischem Silber) abgeschieden werden, der Rest findet sich als Phosphorsäure in der Lösung. Man bringt die Substanz, mit Wasser vermischt in einen Kolben, säuert mit Schwefelsäure an und verbindet den Kolben mit einer oder zwei Peligotröhren oder sonstigen Waschflaschen, welche eine neutrale Lösung von Silbernitrat enthalten. Nachdem der Kolben durch ein bis nahe zum Boden herabgehendes Rohr mit gewaschenem Kohlendioxyd gefüllt ist, erwärmt man den Inhalt auf 60 bis 70° unter mässig starkem Durchleiten des Kohlendioxyds. Entsteht in den Vorlagen kein schwarzer Niederschlag, so war kein freier Phosphor vorhanden. Da aber ein Niederschlag auch von Schwefelwasserstoff oder sonstigen reducirenden Gasen hervorgebracht sein kann, so ist eine weitere Prüfung nach folgendem Verfahren nöthig.

L. Dusart[3]) fand, dass Phosphor der Wasserstoffflamme eine smaragdgrüne Färbung ertheilt, sowohl wenn man Wasserstoff durch eine Röhre leitet, in welcher sich freier Phosphor befindet, als auch wenn man freien Phosphor, Phosphide, phosphorige oder unterphosphorige Säure in den Marsh'schen Apparat bringt; in letzterem Falle bildet sich phosphorwasserstoffhaltiger Wasserstoff. Die Flamme zeigt im Innern einen grünen Kegel, und wenn man sie, wie beim Marsh'schen Versuche, gegen ein Porcellanschälchen strömen lässt, so beobachtet man einen smaragdgrünen Schimmer. Die grüne Farbe zeigt sich nur deutlich im Dunkeln oder im zerstreuten Lichte.

Blondlot[4]) hat diese Reaction eingehender studirt, und R. Fresenius und C. Neubauer (loc. cit.) führen dieselbe im Apparate Fig 97 (a. f. S.) in folgender Weise aus. Zunächst prüft man, ob das

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 255 (1871). — [2]) Ibid. 1, 336 (1862). — [3]) Compt. rend. 43, 1126 (1856). — [4]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 40, 25 (1854).

Zink und die Schwefelsäure in der Flasche *a* ein von Phosphorwasserstoff freies Wasserstoffgas liefern. Man lässt die Säure aus *f* in *a* fliessen, und nachdem die Gasentwicklung einige Zeit gedauert hat, schliesst man den Quetschhahn *c* und die Schraubenklemme *d* und wartet, bis die Säure wieder vollständig nach *f* zurückgedrückt ist. Blondlot benutzt eine geräumige Entwicklungsflasche *a*, weil die Gasentbindung mit chemisch reinem Zink sehr langsam vor sich geht und man daher einen Vorrath von Wasserstoff haben muss, um eine regulirbare Flamme zu erzeugen. Sobald also *a* mit Gas gefüllt ist, öffnet man *c* ganz und regulirt den Gasstrom durch *d* so, dass das Gas, bei *e* angezündet, mit einer passenden Flamme brennt. Das U-Rohr *b* enthält mit concentrirter Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke zum Zurückhalten von etwa vorhandenem Schwefelwasserstoff. Die Brennerspitze *e* muss, um mit reinem Wasserstoff eine farblose Flamme zu geben, aus Platin bestehen. Man benutzt hierzu entweder eine Löthrohrspitze oder ein zum Rohr zusammengerolltes Stück Platinblech. Ferner muss die Brennerröhre durch umgelegte, mit Wasser befeuchtete Baumwolle kühl gehalten werden, weil die Färbung verschwindet, sobald sich das Platin erhitzt. Erweist sich das Wasserstoffgas als rein, so lässt man die Säure aus *f* vollständig in die Flasche *a* fliessen, spült den Silberphosphid enthaltenden abfiltrirten Niederschlag durch *f* hinzu und wiederholt die Operation wie vorhin.

Um in dem vom Silberphosphid getrennten Filtrate den als Phosphorsäure in Lösung gegangenen Theil des Phosphorwasserstoffs nachzuweisen, kann man das gelöste Silber durch Salzsäure ausfällen, das

Chlorsilber abfiltriren und im Filtrate nach wiederholtem Abdampfen mit Salpetersäure die Phosphorsäure mit Molybdänlösung fällen.

Ein anderer Nachweis in Fällen, wo die Methode von Mitscherlich aus den angegebenen Gründen nicht anwendbar ist, beruht auf der directen Austreibung des freien Phosphors im Wasserstoffstrome (s. oben Dusart). Das im Kipp'schen Apparate aus reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas wird in der Flasche F durch Silbernitratlösung von etwaigen Beimengungen von Schwefelwasserstoff und Phosphorwasserstoff befreit und durch den

Fig. 98.

auf etwa 50° erhitzten Inhalt des Kolbens K geleitet. Der phosphorhaltige Wasserstoff wird in der U-Röhre R, welche mit Kalilauge befeuchtete Bimssteinstücke enthält, von etwaigem, aus der Substanz stammendem Schwefelwasserstoff befreit und giebt, an der Platinspitze r angezündet, die grün gefärbte Flamme. Die angeschmolzene, mit Glashahn und Platinspitze versehene Zweigröhre s gestattet, den Wasserstoff vor seinem Eintritt in den Kolben auf Reinheit zu prüfen.

J. Dalmon [1]) hat gefunden, dass, wenn man über die aus der Platin- oder auch aus einer Glasrohrspitze brennende Flamme eine lange, aber enge Glasröhre, nach Art der chemischen Harmonika, schiebt, die Flamme zusammengezogen und nun in ihrer ganzen Aus-

[1]) Journ. de Chim. méd. 1870, p. 123.

dehnung grün erscheint. Das an der Glaswand condensirte Wasser enthält Phosphorsäure, welche mit Molybdänlösung erkannt werden kann. Neubauer[1]) bestätigt diese Angaben und fügt hinzu, dass der phosphorhaltige Wasserstoff, unangezündet, im Dunkeln das schönste Phosphoresciren zeigt, eine Erscheinung, die allein schon genügt, die Gegenwart von Phosphor darzuthun.

Der rothe Phosphor verändert sich nicht an der Luft, er leuchtet nicht im Dunkeln und löst sich nicht in Schwefelkohlenstoff. Seine Entzündungstemperatur liegt viel höher als die des weissen Phosphors, und durch Reiben entzündet er sich nicht. Durch Wasserdampf, Kohlendioxyd und Wasserstoff wird der rothe Phosphor nicht verflüchtigt, und er kann daher durch die Reactionen von Mitscherlich und Dusart nicht nachgewiesen werden. Diese Reactionen können also dazu dienen, den im rothen Phosphor häufig vorkommenden gewöhnlichen Phosphor zu erkennen. Indem der gewöhnliche Phosphor sich an der Luft zu phosphoriger Säure und Phosphorsäure oxydirt und diese Verbindungen Wasser anziehen, wird der rothe Phosphor feucht und nimmt eine saure Reaction an.

Um Phosphor abzuwägen, nimmt man ein unter Wasser abgeschnittenes Stück oder ein Kügelchen heraus, taucht es schnell in starken Alkohol und dann in Aether und bringt es in ein mit einer kleinen Menge Olivenöl zusammen gewogenes Glasschälchen und wägt das Ganze. Die fernere Behandlung siehe weiter unten nach dem Verfahren von J. Toth.

Quantitative Bestimmung des Phosphors.

In den meisten Fällen führt man den Phosphor durch Oxydation in Phosphorsäure über. Handelt es sich aber um Bestimmung des gewöhnlichen Phosphors neben Phosphorsäure, so muss der Phosphor entweder durch Abdestilliren oder durch Lösen in Schwefelkohlenstoff zunächst getrennt werden. Um den Phosphor ohne Verlust überdestilliren zu können, bringt man die mit Schwefelsäure angesäuerte Substanz, wenn nöthig, auf Zusatz von etwas Eisenvitriol (vergl. S. 541), in einen Destillirkolben, verbindet letzteren mit einem Liebig'schen Kühler und legt als Vorlage eine leere Flasche und ein an diese sich anschliessendes, mit Silbernitrat gefülltes U-Rohr vor. Durch den Stopfen des Destillirkolbens geht ein bis zum Boden des Kolbens reichendes Glasrohr, durch welches man einen Strom von reinem Kohlendioxyd leitet, bis alle Luft aus dem Apparate verdrängt ist. Alsdann erhitzt man zum Sieden, was je nach der Menge von Phosphor oft stundenlang fortgesetzt werden muss. Das in den meisten Fällen eintretende heftige Stossen der Flüssigkeit verhindert man, wie M. Buchner[2]) angegeben hat, dadurch, dass man durch das Rohr, welches zur Einleitung von

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 132 (1871). — [2]) Ibid. 14, 165 (1875).

Kohlendioxyd gedient hat, einen Dampfstrom einleitet und denselben so regulirt, dass das Volumen der Flüssigkeit im Kolben ziemlich gleich bleibt. In der Vorlage befindet sich schliesslich der Phosphor als solcher in Gestalt von Kügelchen und als phosphorige Säure, entstanden durch nicht ganz zu vermeidende Oxydation des Phosphordampfes. Da die phosphorhaltige Substanz in der Regel etwas durch Oxydation gebildete phosphorige Säure enthält, welche beim Erhitzen in Phosphorsäure und Phosphorwasserstoff zerfällt, so enthält die Silbernitratlösung eine dem letzteren entsprechende Menge von Phosphorsilber und Phosphorsäure. Zur quantitativen Bestimmung müssen der Phosphor und alle seine Verbindungen in Phosphorsäure übergeführt werden. Zu diesem Zweck versetzt man die Flüssigkeit in der Vorlage mit concentrirter Salpetersäure im Ueberschuss, digerirt im Wasserbade bis zur Lösung der Phosphorkügelchen und entfernt den grössten Theil der Salpetersäure durch Eindampfen. Den Inhalt des U-Rohres oxydirt man ebenfalls mit Salpetersäure, fällt das Silber durch Salzsäure aus, concentrirt das Filtrat vom Chlorsilber und vereinigt die Lösung mit der Hauptmenge der Phosphorsäure. Nachdem man das Ganze bis auf etwa 25 ccm concentrirt hat, fällt man die Phosphorsäure nach dem Zusatz von überschüssigem Ammoniak als Ammonium-Magnesiumphosphat (s. Bestimmung der Phosphorsäure).

Um den gewöhnlichen Phosphor behufs Bestimmung zu Phosphorsäure zu oxydiren, bringt man die Probe in eine Retorte oder einen Destillirkolben und bedeckt sie mit Salpetersäure von höchstens 1,2 spec. Gewicht. Durch die Einwirkung von sehr concentrirter Salpetersäure entzündet sich der Phosphor, wodurch eine Explosion stattfinden kann. (Rother Phosphor kann ohne Gefahr mit concentrirter Salpetersäure oxydirt werden.) Man legt ein mit etwas rauchender Salpetersäure beschicktes U-Rohr vor, erhitzt zum gelinden Sieden und unterhält dieses, bis aller Phosphor gelöst ist. Danach verdampft man die Lösung unter Zugabe der rauchenden Salpetersäure bis zur Syrupconsistenz und erhitzt dann nochmals auf Zusatz von etwas rauchender Salpetersäure, um etwa noch vorhandene phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydiren, verdünnt mit Wasser und verfährt weiter zur Fällung wie vorhin.

Soll der Phosphor auf Verunreinigungen, wie z. B. Arsen, untersucht werden, so dient hierzu ebenfalls die durch Behandlung mit Salpetersäure erhaltene Lösung. Bei einem Gehalt an grösseren Mengen von Arsen bleibt dieses oft nach dem Auflösen in Pulverform zurück.

Analyse des käuflichen rothen Phosphors.

Wie schon bemerkt, enthält der rothe Phosphor häufig geringe Mengen von gewöhnlichem Phosphor, und, infolge von Oxydation desselben, auch phosphorige Säure und Phosphorsäure. Von sonstigen

Verunreinigungen kommt meist Graphit vor, welcher aus den Eisenkesseln stammt, in denen der rothe Phosphor dargestellt wird. R. Fresenius und E. Luck[1]) haben folgendes Verfahren zur Untersuchung des Productes angegeben.

1. Bestimmung der Phosphorsäure und der phosphorigen Säure. Man laugt etwa 5 g des zu gleichmässigem Pulver zerdrückten Phosphors in einem Asbestfilterrohre mit Wasser unter Anwendung der Saugpumpe aus, bis das Filtrat nicht mehr sauer reagirt. Von der auf 250 ccm gebrachten Lösung verdampft man 100 ccm auf Zusatz von concentrirter Salpetersäure bis auf etwa 1 ccm, erwärmt mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, verdünnt mit Wasser und übersättigt mit Ammoniak. Entsteht hierbei ein Niederschlag, so muss wieder mit Salpetersäure angesäuert und die Phosphorsäure zunächst mit Molybdänlösung abgeschieden werden (s. Bestimmung der Phosphorsäure). Bleibt die ammoniakalische Lösung klar, so kann die Phosphorsäure direct mit Magnesiamischung gefällt werden. Das gewogene Magnesiumpyrophosphat entspricht der Summe der ursprünglich vorhandenen und der aus der phosphorigen Säure gebildeten Phosphorsäure.

Zur Bestimmung der phosphorigen Säure säuert man 100 ccm des Filtrats mit Salzsäure an, versetzt mit überschüssiger Lösung von Quecksilberchlorid und erwärmt längere Zeit im Wasserbade nach und nach auf etwa 60° (vergl. Bd. I, S. 64). Zeigt eine decantirte Probe der Flüssigkeit beim Erwärmen mit etwas Quecksilberchlorid, dass die Fällung vollständig war, so wägt man den mit Wasser ausgewaschenen Niederschlag von Quecksilberchlorür nach dem Trocknen bei 100° auf einem gewogenen Filter und berechnet die dem Chlorür entsprechende Menge von phosphoriger Säure oder von Phosphortrioxyd nach der Gleichung:

$$\underset{109,18}{P_2O_3} + 4\,HgCl_2 + 2\,H_2O = P_2O_5 + \underset{2\,.\,467,96}{2\,Hg_2Cl_2} + 4\,HCl.$$

Bei der Fällung muss der Zutritt des directen Sonnenlichtes abgehalten werden, weil sonst neben Quecksilberchlorür metallisches Quecksilber ausgeschieden wird. Rechnet man die phosphorige Säure in Phosphorsäure um und zieht diese von der vorhin gefundenen Gesammtphosphorsäure ab, so erhält man die Menge Phosphorsäure, welche als solche im Phosphor enthalten war.

2. Bestimmung der Summe von rothem und gewöhnlichem Phosphor. Etwa 0,5 g Substanz befreit man, wie unter 1. angegeben, von phosphoriger Säure und Phosphorsäure, bringt den Rückstand sammt dem Asbest in eine kleine tubulirte Retorte, welche mit einem 5 ccm rauchende Salpetersäure enthaltenden U-Rohre ver-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 11, 63 (1872).

bunden ist, oxydirt und fällt die gebildete Phosphorsäure, wie S. 545 angegeben wurde. Aus dem gewogenen Magnesiumpyrophosphat berechnet man die Summe der beiden Modificationen des Phosphors.

3. Bestimmung des rothen Phosphors. Man wäscht 0,5 g der Probe wie unter 1. in einem tarirten Asbestfilterrohre mit Wasser vollständig aus, setzt dann das Asbestfilter auf ein anderes Kölbchen und verdrängt das Wasser aus dem Filter durch absoluten Alkohol und diesen durch wasserfreien Aether. Da Alkohol und Aether ein wenig Phosphor auflösen, bewahrt man das Filtrat auf. Darauf laugt man den Phosphor so lange mit Schwefelkohlenstoff aus, bis einige Tropfen des Filtrats, auf einem Uhrglase im Dunkeln verdampft, kein Leuchten mehr zeigen. Den in einem trockenen Kolben aufgefangenen Schwefelkohlenstoff stellt man ebenfalls beiseite.

Zum Trocknen des Phosphors leitet man einen Strom von trockenem Kohlendioxyd, anfangs bei gewöhnlicher Temperatur, zuletzt bei 40 bis 50° durch das Filterrohr und bestimmt das Gewicht des Phosphors aus dem Gesammtgewichte des Filters und der Tara. Enthält der Phosphor Unreinigkeiten, so muss man ihn auflösen und wie unter 2. verfahren.

4. Bestimmung des gewöhnlichen Phosphors. Um den in Schwefelkohlenstoff (Alkohol und Aether) gelösten Phosphor ohne Verlust von den Lösungsmitteln befreien zu können, führt man ihn in Jodphosphor über. Man bringt zunächst die Schwefelkohlenstofflösung in eine kleine, trockene, mit Tubus versehene und mit einem Kühler verbundene Retorte, fügt so viel Jod hinzu, dass die Lösung schwach violett gefärbt ist, und destillirt im Wasserbade fast zur Trockne. Der Schwefelkohlenstoff muss etwas jodhaltig übergehen, wenn man die Gewissheit haben soll, dass genügend Jod zugesetzt wurde, um die Verbindung PJ_3 zu bilden. Zu dem Rückstande in der Retorte bringt man nun den Alkohol-Aether von der Behandlung unter 3. und destillirt ebenfalls ab.

Durch die im Aether-Alkohol enthaltene Wassermenge ist der Jodphosphor meist schon vollständig zersetzt nach der Gleichung:

$$PJ_3 + 3\,H_2O = 3\,HJ + H_3PO_3.$$

Auf alle Fälle setzt man noch etwas Wasser hinzu, destillirt mit diesem einen Theil des Jodüberschusses ab und bringt den Rückstand in eine Abdampfschale. Man erhitzt auf Zusatz von Salpetersäure, um alle phosphorige Säure zu Phosphorsäure zu oxydiren, verdünnt, nachdem alles Jod verjagt ist, mit Wasser und fällt mit Molybdänlösung (s. Bestimmung der Phosphorsäure). Die directe Fällung mit Magnesiamischung ist nicht anzurathen, weil das Jod des Handels häufig etwas Eisen enthält.

Mechanische Beimengungen, wie Sand, Graphit etc., bestimmt man,

indem man eine Probe des Phosphors mit Jod und Wasser im Kolben behandelt, das Ungelöste abfiltrirt und wägt.

Der Wassergehalt der Probe ergiebt sich als Differenz zwischen dem Gesammtgewichte und der Summe der einzelnen Bestimmungen.

Anstatt den in Schwefelkohlenstoff gelösten Phosphor in Jodphosphor überzuführen, kann man nach J. Tóth[1]) die Lösung auch mit einer Silbernitratlösung schütteln und dadurch den Phosphor an Silber binden. Man bringt etwa 20 ccm des Schwefelkohlenstoffextractes in einen 200 bis 300 ccm fassenden Kolben, fügt 10 ccm einer 5 procentigen Silbernitratlösung und ungefähr dieselbe Menge Wasser hinzu und schüttelt die Mischung so lange heftig durch, bis die Färbung des Phosphorsilbers nicht mehr zunimmt. Dann erwärmt man auf Zusatz von 20 ccm verdünnter Salpetersäure auf dem Wasserbade, bis alles Phosphorsilber gelöst und der Schwefelkohlenstoff verdampft ist. Die Abscheidung der Phosphorsäure geschieht mit Molybdänlösung.

Hatte man den Phosphor, wie eingangs (S. 544) erwähnt, in Olivenöl abgewogen, so löst man Oel und Phosphor in Schwefelkohlenstoff und schüttelt diese Lösung mit Silbernitrat.

Phosphorwasserstoffgas.

Qualitativer Nachweis. Der Phosphorwasserstoff, PH_3, ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem, unangenehmem Geruch. 1 Vol. Wasser absorbirt etwa 0,02 Vol. des Gases und nimmt dabei den Geruch desselben an. Bleipapier wird von Phosphorwasserstoff nicht geschwärzt (Unterschied von Schwefelwasserstoff); mit Silbernitrat befeuchtetes Papier schwärzt sich, indem metallisches Silber ausgeschieden wird. Gleichzeitig bildet sich Phosphorsäure, aus deren Nachweis geschlossen werden kann, dass die Schwärzung von Phosphorwasserstoff herrührte. Man laugt zu diesem Zweck das Papier mit Wasser aus, fällt das noch gelöste Silber durch Salzsäure und erkennt im Filtrate die Phosphorsäure mit Molybdänlösung.

Quantitative Bestimmung. Da der Phosphorwasserstoff nur als Verunreinigung anderer Gase, z. B. des Acetylens, vorkommt, so handelt es sich meist um Bestimmung geringer Mengen.

Dieselbe kann auf gewichtsanalytischem und gasvolumetrischem Wege bewirkt werden. Die erstere, bei welcher man grössere Mengen des zu untersuchenden Gases analysiren kann, indem man sie durch eine Lösung von Natriumhypochlorit saugt, ist in allen Fällen genauer und wird nicht durch die fremden Gase beeinträchtigt; die Methode wurde Bd. I, S. 804 beschrieben.

Die schneller ausführbare gasvolumetrische Methode beruht auf der Absorption des Phosphorwasserstoffs, wobei dessen Menge aus der

---

[1]) Chem.-Ztg. 17, 1244 (1893).

Volumverminderung des untersuchten Gasgemisches berechnet wird. Es sind verschiedene Absorptionsmittel vorgeschlagen worden, deren Anwendung sich aber nach der Natur des Hauptgases richtet, mit welchem der Phosphorwasserstoff gemischt ist, und anderseits hängt die Grösse der Volumverminderung von der Natur des Absorptionsmittels ab. Die besten Absorptionsmittel sind Kupfersalze, und zwar kommen von diesen eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür und eine schwefelsaure Lösung von Kupfersulfat in betracht. Die von J. Riban[1]) empfohlene salzsaure Kupferchlorürlösung (siehe die Darstellung nach Cl. Winkler bei Kohlenoxyd) absorbirt ungefähr ihr 40 faches Volumen von Phosphorwasserstoffgas; das von Riban benutzte Reagens, erhalten durch directe Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure, nimmt sogar mehr als sein 100 faches Volumen auf.

Diese vollständig farblose Lösung absorbirt das Phosphorwasserstoffgas, ohne sich zu färben oder zu trüben, und greift die Quecksilberoberfläche nicht an. Letzteres geschieht aber wohl, wenn das Reagens durch Berührung mit der Luft gebräunt ist, indem das Quecksilber auf das Kupferoxydsalz unter Rückbildung von Kupferoxydulsalz und Bildung von Quecksilberchlorür einwirkt. Ein gebräuntes Reagens, welches zu Analysen nicht benutzt werden darf, lässt sich durch Schütteln mit einem Tropfen Quecksilber wieder entfärben[2]). Die salzsaure Lösung von Kupferchlorür lässt sich aber nicht verwenden, wenn der Phosphorwasserstoff mit Gasen gemischt ist, welche selbst von Kupferchlorür absorbirt werden, z. B. Kohlenoxyd, Acetylen, Sauerstoff. Für Acetylen, welches in der Praxis das Wichtigste dieser Gase ist, haben Hempel und Kahl gefunden, dass 1 ccm salzsaures Kupferchlorür 9,4 ccm davon absorbirt, während 1 ccm desselben Reagens 39,8 ccm Phosphorwasserstoff absorbirt. Viel günstiger ist das Verhältniss bei Anwendung der Bd. I, S. 804 beschriebenen schwefelsauren Lösung von Kupfersulfat, indem 1 ccm derselben nur 0,2 ccm Acetylen gegenüber 8,8 ccm Phosphorwasserstoff absorbirt. Nun haben Hempel und Kahl's Versuche aber ergeben, dass phosphorwasserstoffhaltiges Acetylen verschiedene Volumverminderung zeigt, je nachdem man das Gasgemisch mit saurer Kupfersulfatlösung allein, oder mit der Lösung und zugleich mit Quecksilber zusammenbringt. Im letzteren Falle ist nämlich die Volumverminderung gleich dem vierfachen Volumen des vorhandenen Phosphorwasserstoffs, ein Verhältniss, welches aus einer Reihe von Versuchen empirisch abgeleitet ist. Die genannten Autoren bemerken auch, dass in anbetracht der Schwierigkeiten, mit welchen die Versuche verknüpft sind, letztere keinen Anspruch auf völlige wissenschaftliche Richtigkeit machen. Eine Erklärung für die Thatsache, dass die Volumverminderung grösser ist, als dem Volumen Phosphorwasserstoff entspricht, dürfte vielleicht in der Annahme zu

[1]) Compt. rend. 88, 581 (1879). — [2]) Riban, ibid. 128, 1452 (1899).

suchen sein, dass Phosphorwasserstoff eine reducirende Wirkung auf das Kupferoxydsalz ausübt, infolge deren sich Kupferoxydulsalz bildet, welches einen Theil Acetylen aufnimmt. Im Gemisch mit Stickstoff oder Wasserstoff entspricht die Volumverminderung direct dem Volumen des vorhandenen Phosphorwasserstoffs.

Aus einem Gemenge mit Kohlenoxyd kann der Phosphorwasserstoff durch Absorption in Bromwasser bestimmt werden. Sauerstoff lässt sich von Phosphorwasserstoff durch Kaliumpyrogallat trennen.

Bestimmung des Phosphors in Phosphiden.

Die Fälle, in welchen Phosphor als zufälliger, schädlicher Bestandtheil in den gebräuchlichen Metallen, wie Eisen, Aluminium, Kupfer, Ferrochrom, Ferroaluminium, vorkommt, sind im ersten Bande besprochen worden. Bei der Aufsuchung des Phosphors in Eisensorten ist zu berücksichtigen, was Bd. I, S. 504 und 505 gesagt wurde, dass nämlich die salpetersaure Auflösung der Probe zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht werden muss, weil sonst die organischen Substanzen die Fällung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung beeinträchtigen. L. Dusart [1]) schreibt den beim Auflösen des Eisens in Säuren auftretenden Geruch der Gase dem Phosphorwasserstoff zu. Als Phosphide, welche technisch dargestellt und in geringen Mengen einigen Legirungen, namentlich den Bronzen, zugesetzt werden, um deren Eigenschaften zu verbessern, kommen nur in betracht das Phosphorkupfer und Phosphorzinn.

Die durch Zusatz dieser Phosphide dargestellten Phosphorbronzen enthalten Phosphor ebenfalls als Phosphid (s. weiter unten). Um Phosphor in Metallen, z. B. in Gussproben, Phosphorbronze, nachzuweisen, bringt man nach Mayençon [2]) eine Probe des möglichst zerkleinerten Metalles auf den Deckel eines Platintiegels, giebt einige Tropfen Molybdänlösung hinzu und verbindet den Deckel mit dem positiven Pole einer Stromquelle. Berührt man nun die Flüssigkeit mit einem als Kathode dienenden Stückchen Platinblech, so zeigt das Eintreten einer Gelbfärbung die Anwesenheit von Phosphor an.

Wenn man bedenkt, dass etwa 0,00001 g Phosphor in Form von Phosphorsäure einige Stunden erfordert, um den Molybdänniederschlag zu bilden, so darf man an die Empfindlichkeit der beschriebenen Reaction keine zu hohen Ansprüche machen; denn um die genannte Menge Phosphor in Lösung zu bringen, müsste man von einer Eisen- oder Bronzeprobe mit 0,1 Proc. Phosphor wenigstens 0,01 g mit Hülfe des Stromes auflösen.

Phosphorkupfer. Das Product, welches durch Zufügen von Phosphor zu metallischem, auf Rothgluth erhitztem Kupfer als ge-

---

[1]) Compt. rend. **43**, 1127 (1856). — [2]) Revue techn. 1897, S. 398; Zeitschrift f. Elektrochemie **4**, 388 (1897—1898).

schmolzene Masse erhalten wird, enthält sehr wechselnde Mengen von Phosphor, und da auch die Zusammensetzung jedes einzelnen Blockes variirt, so kann eine Durchschnittsprobe nur auf die Weise erhalten werden, dass man mit dem Meissel an verschiedenen Stellen, auch aus dem Innern der durchgeschlagenen Blöcke kleine Splitter abschlägt. Man bringt eine grössere Menge derselben, etwa 25 g, in einen mit Marke versehenen Literkolben und misst etwa 180 ccm Salpetersäure von 40° Bé. ab. Hiervon giebt man in den mit Trichter und Uhrglas bedeckten Kolben zunächst etwa 80 ccm und fügt, wenn die erste stürmische Reaction beendet ist, den Rest hinzu. Darauf erhitzt man den Kolben auf dem Drahtnetz zuerst mit einer kleinen Flamme, bis die rothen Dämpfe fast verschwunden sind, und schliesslich zum gelinden Sieden, welches fortgesetzt wird, bis keine Spur von gefärbten Dämpfen mehr im Kolben zu sehen ist. Die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure ist alsdann vollständig. Salzsäure zuzusetzen ist nicht allein unnöthig, sondern auch unzweckmässig, weil bei fortgesetzter Einwirkung der beiden Säuren auf einander beständig gefärbte Dämpfe entwickelt werden, und man also kein Anzeichen dafür hat, dass die Oxydation des Phosphors beendet ist. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser bis zur Marke auf, mischt und pipettirt 100 ccm in einen mit Glasstöpsel versehenen Litercylinder. Nachdem man Ammoniak bis zur Bildung einer klaren blauen Lösung hinzugefügt hat, leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis die über dem Schwefelkupfer stehende Lösung schwach gelb gefärbt erscheint, und säuert mit concentrirter Essigsäure an. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser zu 1 Liter ergänzt und gemischt, wonach das Schwefelkupfer sich schnell absetzt.

Von der durch ein trockenes Filter filtrirten Lösung werden 100 ccm (zur Controle zweimal) abpipettirt, mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht und mit 12 ccm Magnesiamischung versetzt. Das mit einem Kork lose verstopfte Glas wird zwei Stunden lang mittelst einer Schüttelvorrichtung in Bewegung gehalten, wonach das Magnesium-Ammoniumphosphat quantitativ abgeschieden ist und, wie S. 565 angegeben, weiter behandelt wird.

Hat man die Gewissheit, dass das zu untersuchende Phosphorkupfer frei ist von Arsen, so kann man die Operation des Ansäuerns mit Essigsäure sparen und die mit Schwefelwasserstoff gesättigte Flüssigkeit sofort zu 1 Liter auffüllen. 100 ccm der abfiltrirten, noch genügend Ammoniak enthaltenden Lösung werden dann ohne weiteres mit Magnesiamischung gefällt. Unter den angegebenen Bedingungen geht kein Kupfer in die Lösung über, da sich Ammoniumpolysulfid kaum bildet.

Seitdem das Phosphorkupfer durch Reduction der Phosphorsäure des Handels mit Kohle unter Zusatz von Kupferhammerschlag dargestellt wird, kommt ein bedeutend phosphorreicheres Product in den

Handel. Dasselbe ist auch gleichmässiger zusammengesetzt und so spröde, dass es leicht zerkleinert werden kann. Eine Durchschnittsprobe lässt sich daher leichter herstellen, so dass eine kleinere Einwage genügt. Man wägt etwa 2,5 g ab und löst sie in der oben angegebenen Weise im Literkolben, indem man etwa 25 ccm Salpetersäure auf einmal hinzugiebt. Wenn die heftigste Einwirkung vorüber ist, beobachtet man häufig einen pulverförmigen schwarzen Rückstand; derselbe besteht aus Eisenphosphiden, aus dem in der Phosphorsäure, in der Kohle oder im Kupferhammerschlag enthaltenen Eisen herrührend, und löst sich beim Erwärmen vollständig in überschüssiger Salpetersäure, so dass auch in diesem Falle das Verschwinden der salpetrigen Dämpfe ein Kennzeichen für die vollständige Oxydation des Phosphors ist. Man verdünnt die ganze Menge der Lösung im Kolben mit etwas Wasser, übersättigt mit Ammoniak und sättigt die Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Ansäuern mit Essigsäure ist hier unerlässlich, weil die Wahrscheinlichkeit eines Gehaltes an Arsen, aus der Phosphorsäure oder dem Kupferhammerschlag herrührend, grösser ist, als bei dem S. 550 erwähnten Producte, welches meist aus reinem Kupfer und Phosphor dargestellt wird. Enthält das Phosphorkupfer Spuren von Zinn, so bleibt beim Auflösen in Salpetersäure phosphorsäurehaltiges Zinnoxyd ungelöst, welches aber beim Sättigen der ammoniakalischen Lösung mit Schwefelwasserstoff in Lösung geht. Durch das Ansäuern mit Essigsäure wird das Schwefelzinn, wie das Schwefelarsen, abgeschieden.

Phosphorzinn. Dasselbe löst sich in Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von selbst entzündlichem Phosphorwasserstoffgas. Die Entwicklung des letzteren wird auch durch Anwendung von Salpetersäure und Königswasser nicht ganz verhindert; man müsste also, um keinen Phosphor zu verlieren, an das Lösungsgefäss eine mit etwas rauchender Salpetersäure oder mit bromhaltiger Salzsäure beschickte Vorlage anschliessen. Ausserdem müsste die Auflösung in einem Strome von Kohlendioxyd vor sich gehen, weil bei höherem Phosphorgehalt und Anwendung von concentrirtem Königswasser leicht Explosion eintreten kann. Als L. Franck Phosphoraluminium in einer Kohlendioxydatmosphäre in verdünnter Salpetersäure lösen wollte, erfolgte eine heftige Explosion, welche der Einwirkung des Phosphorwasserstoffs auf das Stickstofftrioxyd zuzuschreiben ist.

Ein bequemes Lösungsmittel für Phosphorzinn ist das von Lobry de Bruyn (Bd. I, S. 185) vorgeschlagene Brom, wenn man so verfährt, wie a. a. O. beschrieben wurde. War die elektrolytische Bestimmung des Zinns vorausgegangen (Bd. I, S. 169), so befindet sich die gesammte Phosphorsäure in der vom Zinn befreiten Lösung und kann in der ammoniakalischen Flüssigkeit durch Magnesiamischung gefällt werden. Da aber in Gegenwart des Ueberschusses von Ammoniumoxalat etwas Magnesiumoxalat mitfallen kann, so löst man den unvollkommen aus-

gewaschenen Niederschlag in Salzsäure und fällt von neuem mit Ammoniak unter nochmaligem Zusatz von etwas Magnesiamischung.

Hat man einen Grund, die Phosphorsäure zuerst durch Molybdänlösung abzuscheiden, so kann dies nicht in Gegenwart des Ammoniumoxalats geschehen, weil dieses Salz die Fällung beeinträchtigt [1]). Man säuert daher zur Zerstörung der Oxalsäure die Lösung mit Salpetersäure an und versetzt in der Wärme mit Kaliumpermanganat bis zur schwachen Rothfärbung, ehe man die Molybdänlösung zugiebt.

Soll der Phosphor des Phosphorzinns allein bestimmt werden, so verdampft man die Lösung des Zinntetrabromids unter Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure, wodurch das Zinn zum grössten Theil verflüchtigt wird, löst den Rückstand in wenig Salzsäure auf und scheidet die geringe Menge von nicht verflüchtigtem Zinn durch Schwefelwasserstoff ab. Im Filtrate vom Schwefelzinn fällt man die Phosphorsäure nach Verjagung des Schwefelwasserstoffs entweder mit Magnesiamischung oder mit Molybdänlösung. Die Verfahren, welche darauf beruhen, grössere Mengen Zinn von Phosphorsäure durch Fällen mit Schwefelwasserstoff zu trennen, sind mangelhaft, weil der Niederschlag von Schwefelzinn bedeutende Mengen von Phosphorsäure enthalten kann (vergl. Bd. I, S. 185, 164).

Phosphoraluminium. In diesem Phosphid bestimmt man nach L. Franck [2]) den Phosphor durch Zersetzen der Substanz mit Schwefelsäure und Oxydation des gebildeten Phosphorwasserstoffs zu Phosphorsäure durch Brom. Der von Franck benutzte Apparat (Fig. 99 a. f. S.) besteht aus dem mit Hahntrichter versehenen Zersetzungskolben A und drei Blum'schen Absorptionsflaschen B, C, D, von denen die beiden ersteren je 20 ccm, die letzte 15 ccm einer gesättigten Lösung von Brom in Salzsäure enthalten. In die Flasche D geht in der Regel kein Phosphorwasserstoff über. Zwischen A und B befindet sich in der Erweiterung der Röhre m ein Bunsen'sches Kautschukventil v, welches ein Zurücksteigen der Bromlösung in den Kolben verhindern soll. Man beginnt damit, durch den Hahntrichter etwa $^1/_4$ Stunde lang reines und getrocknetes Kohlendioxyd in den leeren Kolben einzuleiten, bis alle Luft aus dem Apparate entfernt ist. Das Phosphoraluminium muss im verschlossenen Wägegläschen abgewogen werden, weil es an feuchter Luft Phosphorwasserstoff entwickelt, was sich schon am Geruch zu erkennen giebt. Man öffnet das Gläschen im Halse des Kolbens, lässt es vorsichtig auf den Boden gleiten und leitet wieder eine Zeit lang Kohlendioxyd durch den Apparat. Dann giebt man durch den Trichter 50 ccm Wasser hinzu und hierauf ganz allmählich 50 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 Thl. Säure auf 2 Thle. Wasser). Die Flüssigkeiten müssen, um den Druck in den Absorptionsflaschen zu überwinden, durch Kohlen-

---

[1]) J. König, Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 305 (1871). — [2]) Ibid. 37, 173 (1898).

dioxyd eingepresst werden. Alsdann schliesst man den Hahn de Trichters und überlässt den Apparat während $^1/_2$ Stunde sich selbst.

Lässt die Gasentwicklung nach, so erhitzt man den Inhalt de Kolbens $^1/_2$ Stunde lang zum Sieden und leitet schliesslich ebenso lang wieder Kohlendioxyd hindurch. Der Inhalt der Absorptionsflasche wird in eine Porcellanschale entleert, auf dem Wasserbade zur Trockn verdampft und der Rückstand in Wasser und Salpetersäure gelöst Zur Fällung der Phosphorsäure wird mit Molybdänlösung versetzt und wie unter Phosphorsäure angegeben, weiter behandelt.

Der Inhalt des Kolbens kann zur Bestimmung des Aluminium und der Verunreinigungen benutzt werden.

Fig. 99.

Die Methode lässt sich auch auf die Analyse des Phosphorzinns anwenden, wenn man die Zersetzung mit Salzsäure bewirkt.

Bestimmung des Phosphors in den Phosphorbronzen. Der Zusatz des Phosphors (meist in Form von Phosphorkupfer, seltener von Phosphorzinn) zur Bronze hat in erster Linie den Zweck, die in den Metallen enthaltenen Oxyde zu reduciren, und dadurch den Legirungen bessere mechanische Eigenschaften zu verleihen. Der Sauerstoff der Oxyde vereinigt sich dabei mit dem Phosphor zu Phosphorpentoxyd, welches als Metallphosphat beim Schmelzen eliminirt wird. Es würde demnach genügen, dem Metallgemisch gerade so viel Phosphor zuzusetzen, als zur Reduction der Oxyde nöthig ist. Dies

geschieht wenigstens annähernd in einigen Fällen, z. B. bei der Fabrikation von Leitungsdrähten für die Telegraphie, wo es darauf ankommt, dem Draht durch Reinigung des Metalles eine hohe Festigkeit gegen Zerreissen zu geben, anderseits aber die Leitungsfähigkeit für den elektrischen Strom nicht durch einen Gehalt an Phosphor herabzusetzen. In den meisten Fällen dagegen wird der Phosphorzusatz so bemessen, dass eine bestimmte Menge Phosphor in der Bronze bleibt, wodurch die Legirung beim Schmelzen dünnflüssiger wird, die Formen also genauer ausfüllt, und ausserdem bestimmte mechanische Eigenschaften erlangt. Es kann also, wie F. Oettel[1]) richtig bemerkt, eine Bronze in gewissen Fällen als Phosphorbronze bezeichnet werden, ohne Phosphor zu enthalten, und es besteht keine Vereinbarung darüber, dass eine Bronze ein Minimum von Phosphor enthalten müsste, um als Phosphorbronze gelten zu dürfen.

Da die Bronzen alle Zinn enthalten, so besteht die einfachste Abscheidung des Phosphors in der Oxydation mit Salpetersäure. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass zur vollständigen Abscheidung der gebildeten Phosphorsäure auf 1 Thl. derselben wenigstens 8 Thle. Zinn, also auf 1 Thl. Phosphor wenigstens 18 Thle. Zinn erforderlich sind. Es ist daher bei einer Bronze von ganz unbekannter Zusammensetzung unerlässlich, das Filtrat vom Zinn-Phosphorrückstande auf Phosphorsäure zu untersuchen. Enthält dasselbe Phosphorsäure, so muss bei der Oxydation der Bronze eine entsprechende Menge reines Zinn zugesetzt werden, ein Fall, welcher häufig bei der Analyse der zur Darstellung der Phosphorbronze dienenden intermediären, an Phosphor reichen Legirungen vorkommt.

Beträgt der Phosphorgehalt 0,1 Proc. und weniger, so wägt man wenigstens 15 g der Legirung ab, übergiesst mit etwas Wasser und oxydirt mit chlorfreier Salpetersäure von etwa 1,4 spec. Gewicht, zuletzt unter Erwärmen, bis das Zinnphosphat-Zinnoxyd möglichst weiss erscheint und alle salpetrigen Dämpfe verjagt sind. Man verdünnt mit siedendem Wasser und lässt den Rückstand sich vollkommen absetzen, was besonders bei phosphorarmen Rückständen nöthig ist, um ein klares Filtrat zu erhalten, während phosphorreiche sich leichter filtriren lassen. Sehr geeignet hierzu sind die sogenannten gehärteten Filter. Das Auswaschen geschieht anfangs mit salpetersäurehaltigem Wasser durch Decantation, zuletzt mit reinem Wasser auf dem Filter.

Zur Trennung der Phosphorsäure vom Zinnoxyd sind drei Methoden gebräuchlich.

a) Abscheidung des Zinns durch Elektrolyse. Diese Methode ist Bd. I, S. 169 beschrieben. Man concentrirt die vom Zinn befreite Lösung, macht sie mit Ammoniak alkalisch und fällt die Phosphorsäure mit Magnesiamischung, wie S. 564 angegeben wird.

---

[1]) Chem.-Ztg. 20, 19 (1896).

b) Reduction des Zinns mit Cyankalium nach F. Oettel (loc. cit.). Ebenso wie die Wolframsäure (vergl. Bd. I, S. 229) lässt sich auch die Phosphorsäure vom Zinnoxyd durch Schmelzen mit Cyankalium leicht trennen. Das Gemenge von Zinnphosphat und Zinnoxyd braucht nur unvollständig ausgewaschen zu werden, wonach man es trocknet und im Porcellantiegel glüht. Hierauf fügt man etwa die dreifache Gewichtsmenge Cyankalium hinzu, erhitzt zum Schmelzen und erhält die Masse wenige Minuten lang im feurigen Fluss. Das Zinnoxyd wird hierbei zu einem grauen Metallschwamm reducirt, während die Schmelze neben Kaliumcyanat und überschüssigem Cyankalium alle Phosphorsäure als Kaliumphosphat enthält. Man kocht die Schmelze mit Wasser aus, filtrirt und kocht das mit concentrirter Salzsäure angesäuerte Filtrat, bis alle Blausäure verjagt ist. Die Lösung enthält in der Regel noch etwas Kupfer und Zinn, welche sich durch Einleiten von Schwefelwasserstoff schnell abscheiden lassen. Nach dem Abfiltriren der Sulfide kocht man die Lösung zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs und zerstört die letzten Mengen desselben durch einige Tropfen Bromwasser. Die Lösung wird abgekühlt, ammmoniakalisch gemacht und mit Magnesiamischung gefällt. Da das metallische Zinn und auch die geringe Menge der Sulfide sich sehr gut auswaschen lassen, so gelangt man mit Leichtigkeit dahin, dass das zu fällende Flüssigkeitsvolumen nur 30 bis 50 ccm beträgt, was einer der Vorzüge dieser Methode ist.

Ein weiterer Vortheil besteht darin, dass die fast nie in einer Bronze fehlenden geringen Mengen Arsen, welche als Zinnarseniat in den Zinnphosphatrückstand übergehen, nicht in die zu fällende Phosphatlösung eintreten, weil ein Theil des Arsens sich beim Veraschen des Filters sowie beim Schmelzen mit Cyankalium verflüchtigt, der Rest sich aber mit dem Zinn legirt. Bei Gegenwart von Arsen vereinigt sich der sonst nicht leicht zusammenschmelzende Zinnschwamm zu kleinen Kugeln. Die Oettel'sche Methode ermöglicht demnach eine völlige Trennung des Phosphors vom Arsen.

c) Vor der Veröffentlichung der Methode Oettel's war folgendes Verfahren in Gebrauch. Man bringt den unvollständig ausgewaschenen Rückstand von Zinnphosphat-Zinnoxyd sammt dem Filter in eine Schale, fügt ein Stückchen Aetzkali und etwas Wasser hinzu, wodurch eine fast klare Lösung entsteht. Die Lösung wird mit Wasser in einen Litercylinder gespült, mit Schwefelwasserstoff gesättigt und danach mit Essigsäure angesäuert. Man verdünnt mit Wasser bis zu 1 Liter, mischt und lässt das Schwefelzinn bei geöffnetem Cylinder sich absetzen, was, wenn nöthig, durch einen Zusatz von Chlornatrium befördert werden kann. Von der durch ein trockenes Filter gegossenen Lösung verdampft man einen aliquoten Theil des Cylinderinhaltes bis auf ein geringes Volumen, filtrirt etwa noch abgesetzte Flocken von Zinnsulfid ab und fällt nach dem Zusatz von Ammoniak mit Magnesia-

mischung. Man umgeht hierdurch das Auswaschen des Schwefelzinns; etwa vorhandenes Arsen wird mit letzterem abgeschieden. Der durch Vernachlässigung des Volumens des Sulfidniederschlages gemachte Fehler ist ohne Bedeutung für das Resultat.

Die Bestimmung des Zinns in der Phosphorbronze kann, wenn es nicht auf sehr genaue Resultate ankommt, wozu die elektrolytische Abscheidung die beste ist, in folgender Weise geschehen. Man bestimmt in einer Probe die Summe von Zinnphosphat und Zinnoxyd durch Wägen des scharf geglühten, gut ausgewaschenen Niederschlages und in einer anderen Probe den Phosphor nach b) oder c). Indem man den Phosphor auf Phosphorpentoxyd umrechnet und — auf gleiche Einwage bezogen — von der Summe abzieht, erhält man das Zinnoxyd. Selbstredend muss die, wenn nöthig, zur Abscheidung des Phosphors zugesetzte, gewogene Menge von reinem Zinn in Rechnung gezogen werden.

Gewisse Bronzen enthalten Phosphor und Zinn in einem Verhältnisse derart, dass sie auch nach wochenlangem Einwirken der Salpetersäure nicht zersetzt werden. Solche Bronzen müssen in Königswasser gelöst werden. Man übergiesst 1 g Bronze mit 5 ccm Salpetersäure (spec. Gewicht 1,33) und 15 ccm Salzsäure (spec. Gewicht 1,12), und erwärmt auf dem Wasserbade, bis sich keine gefärbten Dämpfe mehr zeigen, worauf man abkühlt, mit 250 ccm Wasser verdünnt und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur mit Schwefelwasserstoff sättigt. Danach erhitzt man das Ganze auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff fast verschwunden ist; der Niederschlag muss sich dann beim Aufrühren schnell zu Boden setzen. Nachdem man in die heisse Flüssigkeit nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet hat, so lange, bis sie erkaltet ist, lässt man die Sulfide bei geöffnetem Glase sich absetzen. Verfährt man auf diese Weise, so enthält das gefällte Zinnsulfid keine Phosphorsäure (vergl. Bd. I, S. 164). Man filtrirt und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, dem man gegen Ende etwas Salzsäure zusetzt, um kein trübes Filtrat zu erhalten. Da das in vorhin beschriebener Weise gefällte Kupfersulfid sich nicht oxydirt, so kann das Auswaschen bis zur völligen Entfernung der Phosphorsäure aus dem Niederschlage fortgesetzt werden. Das Filtrat wird bis auf ein kleines Volumen eingedampft, die Salzsäure durch mehrfaches Verdampfen mit Salpetersäure zersetzt und schliesslich die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt. Das Weitere siehe bei Phosphorsäure.

Diese etwas umständliche, aber genaue Methode ist auch anwendbar auf Bronzen, welche nicht genügend Zinn enthalten, um sämmtlichen Phosphor durch Oxydation mit Salpetersäure abzuscheiden.

Phosphorige Säure und Phosphite.

Die krystallisirte phosphorige Säure H_3PO_3 zerfällt beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt, der wenig über 70° liegt, in Phosphorsäure und selbstentzündliches Phosphorwasserstoffgas:

$$4\,H_3PO_3 = 3\,H_3PO_4 + PH_3.$$

In den Lösungen der Säure sowie der Alkaliphosphite erzeugt Silbernitrat einen schwarzen Niederschlag von metallischem Silber, unter Bildung von Phosphorsäure:

$$H_3PO_3 + 2\,AgNO_3 + H_2O = 2\,Ag + H_3PO_4 + 2\,HNO_3.$$

Diese Reaction findet in concentrirten Lösungen schon in der Kälte, in verdünnten in der Wärme statt.

Mercuronitrat wird beim Erwärmen unter Abscheidung von grauem, metallischem Quecksilber reducirt:

$$H_3PO_3 + 2\,HgNO_3 + H_2O = 2\,Hg + H_3PO_4 + 2\,HNO_3.$$

Quecksilberchlorid wird beim Erwärmen zu Quecksilberchlorür reducirt, eine Reaction, welche zur quantitativen Bestimmung der phosphorigen Säure dient. Kocht man mit einem Ueberschuss von phosphoriger Säure, so wird das Chlorür weiter zu grauem, metallischem Quecksilber reducirt.

Fügt man in einem Probirrohre zu phosphoriger Säure oder zu einem mit Schwefelsäure versetzten Phosphit ein Stückchen Zink, verstopft die Oeffnung des Glases lose mit einem Baumwollebausch und legt auf diesen ein mit einem Tropfen concentrirter Silbernitratlösung befeuchtetes Stück Filtrirpapier, so wird die benetzte Stelle des Papiers durch Phosphorwasserstoff citronengelb gefärbt, indem sich eine Verbindung von Silberphosphid Ag_3P mit Silbernitrat bildet [1]):

$$6\,AgNO_3 + PH_3 = (AgNO_3)_3\,Ag_3P + 3\,HNO_3.$$

Bei längerer Einwirkung wird der Flecken schwarz, infolge Bildung von Phosphorsilber und metallischem Silber. Der gelbe Flecken wird auch durch Betupfen mit Wasser schwarz, indem sich metallisches Silber abscheidet:

$$(AgNO_3)_3,\ Ag_3P + 3\,H_2O = 6\,Ag + H_3PO_3 + 3\,HNO_3.$$

Diese Reaction verläuft also in allem analog der Gutzeit'schen Arsenreaction (Bd. I, S. 120) und ist daher nur entscheidend bei Abwesenheit von Arsen. Sie kann, die Abwesenheit von Arsen vorausgesetzt, auch dazu dienen, um phosphorige Säure neben Phosphorsäure nachzuweisen, da letztere durch Zink nicht reducirt wird.

---

[1]) Poleck u. Thümmel, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2442 (1883).

Dass das bei Gegenwart von phosphoriger Säure aus Zink und Schwefelsäure entwickelte Wasserstoffgas, infolge eines Gehaltes an Phosphorwasserstoff, mit grüner Flamme brennt, wurde S. 541 erwähnt.

Durch Salpetersäure wird die phosphorige Säure zu Phosphorsäure oxydirt; ebenso, aber schwieriger, durch Kaliumpermanganat.

Die Unterphosphorsäure, $H_4P_2O_6$, welche keine analytische Bedeutung hat, welche aber bei der Oxydation von Phosphor an feuchter Luft neben phosphoriger Säure gebildet wird, unterscheidet sich von letzterer dadurch, dass sie mit Silbernitrat einen weissen Niederschlag bildet, der auch in der Siedehitze nicht geschwärzt wird. Auch giebt Unterphosphorsäure mit Zink und Schwefelsäure keinen phosphorhaltigen Wasserstoff.

Quantitative Bestimmung der phosphorigen Säure.

Man versetzt die mit Salzsäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid und berechnet die phosphorige Säure aus dem Gewichte des gefällten Quecksilberchlorürs, wie S. 546 beschrieben wurde.

Die Oxydation zu Phosphorsäure und die Bestimmung als solche ist nur in seltenen Fällen anwendbar, weil die phosphorige Säure und auch die Phosphite selten frei sind von Phosphorsäure. Handelt es sich aber um Bestimmung der beiden Säuren, so erhitzt man die Substanz mit Kaliumchlorat und Salzsäure oder dampft sie mehrmals mit concentrirter Salpetersäure ein, ermittelt die Gesammtphosphorsäure und zieht die aus einer Fällung mit Quecksilberchlorid bekannte Menge phosphorige Säure, nach dem Umrechnen auf Phosphorsäure, von der Gesammtmenge der letzteren ab und erhält so die ursprünglich vorhandene Menge Phosphorsäure (vergl. S. 546).

In ein und derselben Probe kann die Bestimmung auch in der Weise ausgeführt werden, dass man nach dem Abfiltriren des Quecksilberchlorürs das überschüssige Quecksilber mit Schwefelwassersoff ausfällt und im Filtrate die Summe der ursprünglich vorhandenen und der durch Oxydation der phosphorigen Säure entstandenen Phosphorsäure bestimmt.

Phosphorsäure.

Die in der Natur vorkommenden Verbindungen der Phosphorsäure, z. B. in Mineralien, Knochen, Rohguano, enthalten, abgesehen von einem besonderen Mineral, dem westindischen Pyrophosphorit, welches ein Calciumpyrophosphat ist, nur gewöhnliche oder Orthophosphorsäure, H_3PO_4. Die Industrieproducte, namentlich die Thomasschlacke, enthalten ebenfalls nur diese Modification; bezüglich der Phosphorsäure des Handels siehe weiter unten.

Auf alle Fälle ist die Orthophosphorsäure bei weitem die wichtigste der drei Phosphorsäuren, sowohl wegen ihres Vorkommens als auch in analytischer Beziehung, weil die Pyro- und Metaphosphorsäure sich leicht in die Orthosäure überführen lassen und der Werth von phosphorsäurehaltigen Producten, sofern er von der Phosphorsäure bedingt ist, nur nach Orthophosphorsäure berechnet wird.

Orthophosphorsäure. Die wichtigste Reaction zur Erkennung der gewöhnlichen Phosphorsäure ist die Bildung des gelben Niederschlages auf Zusatz von Molybdänlösung [1]). Vorschriften zur Bereitung des Reagens finden sich in Bd. I, S. 812, 813, 820, von welchen die auf S. 813 die gebräuchlichste ist. Befindet sich die Substanz in alkalischer Lösung, so säuert man mit Salpetersäure an; neutrale oder salpetersaure Lösungen können ohne weiteres geprüft werden; bezüglich der salzsauren Lösungen siehe weiter unten. Man versetzt eine Probe der Flüssigkeit mit einem grossen Ueberschuss von Molybdänlösung, d. h. die Molybdänsäure muss der vorhandenen Phosphorsäure gegenüber in grossem Ueberschuss zugesetzt werden. Entsteht der gelbe Niederschlag nicht sofort oder nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur, so erwärmt man auf dem Wasserbade bis auf etwa 40°, und wenn nöthig, zur Auffindung von Spuren von Phosphorsäure, stundenlang. Es kann aber nur ein sich zu Boden setzender Niederschlag, niemals eine blosse Gelbfärbung, welche der Bildung des Niederschlages, namentlich bei Spuren von Phosphorsäure, voraufgeht, als Reaction auf Phosphorsäure betrachtet werden.

Die Vorschrift, einen grossen Ueberschuss von Molybdänlösung hinzuzufügen, gründet sich auf die Eigenschaft des gelben Niederschlages, in einer Anzahl von Körpern — Basen, Salzen und Säuren — namentlich auch in Phosphorsäure löslich zu sein, dagegen in Gegenwart derselben sich abzuscheiden, wenn Molybdänlösung im Ueberschuss zugesetzt wird. Ohne einen solchen Ueberschuss des Reagens könnte es also vorkommen, dass Phosphorsäure, gerade wenn sie in grosser Menge vorhanden ist, übersehen, oder bei quantitativen Fällungen nicht vollständig abgeschieden würde.

In genannter Weise erzeugt, ist der Niederschlag in verdünnter Salpetersäure, Schwefelsäure und Salzsäure unlöslich. Die concentrirten Säuren dagegen, namentlich grosse Mengen von Salzsäure, beeinträchtigen die Fällung selbst bei überschüssig vorhandener Molybdänlösung, weshalb es beim Nachweis geringer Mengen von Phosphorsäure immer anzurathen ist, die Salzsäure vorher durch Eindampfen mit Salpetersäure zu verjagen. In den meisten Fällen kann man jedoch in den in Salpetersäure unlöslichen Phosphaten, Zinnphosphat und Wismuthphosphat, welch ersteres beim Oxydiren phosphorhaltiger Zinnlegirungen hinterbleibt, die Phosphorsäure in der Art nachweisen, dass

---

[1]) F. L. Sonnenschein, Journ. f. prakt. Chem. **53**, 339 (1851).

man den Rückstand mit möglichst wenig concentrirter Salzsäure bis zur Auflösung digerirt und die genügend verdünnte Lösung mit Molybdänlösung versetzt. Besser ist es immerhin, die Metalle vorher durch Schwefelwasserstoff abzuscheiden. Organische Körper, besonders Weinsäure, Oxalsäure, Citronensäure, beeinträchtigen oder verhindern ebenfalls die Fällung selbst durch überschüssige Molybdänlösung. Dieselben müssen durch Glühen oder Schmelzen mit Natriumcarbonat und Salpeter vorher zerstört werden. Ebenso hindernd wirken die beim Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens sich bildenden organischen Substanzen (vergl. S. 550).

Arsensäure giebt mit Molybdänlösung bei gewöhnlicher Temperatur keinen, beim Erhitzen und besonders beim Kochen einen ähnlichen Niederschlag wie die Phosphorsäure, nach dessen Absetzen die überstehende Lösung längere Zeit gelb gefärbt erscheint; während die über dem Phosphormolybdänniederschlage stehende Lösung, wenn sie nicht durch andere Substanzen gefärbt ist, farblos wird. Um daher eine Verwechselung zu vermeiden, darf bei der Reaction auf Phosphorsäure nicht über 40° erwärmt werden. Dies ist zu beachten, wenn man den beim Oxydiren zinnhaltiger Legirungen durch Salpetersäure erhaltenen Rückstand, wie vorhin erwähnt, in seiner salzsauren Lösung auf Phosphorsäure prüfen will, weil ein etwaiger Arsengehalt der Legirung als Zinnarsenat in das Zinnoxyd übergeht, wie der Phosphor als Zinnphosphat. Man thut daher in zweifelhaften Fällen besser, die salzsaure Lösung mit Schwefelwasserstoff zu fällen, wodurch Zinn und Arsen eliminirt werden. Hat man eine Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt, so muss man denselben vor dem Zusatze der Molybdänlösung durch Erhitzen entfernen, weil sonst die Molybdänlösung reducirt oder gar Schwefelmolybdän gefällt wird (Bd. I, S. 210).

Kieselsäure giebt mit Molybdänlösung bei gewöhnlicher Temperatur keine Reaction, beim Erhitzen nur eine starke Gelbfärbung, aber keinen Niederschlag. In der Regel scheidet man übrigens die Kieselsäure beim Beginn der Analyse ab.

Nach F. Hundeshagen [1]) ist der gelbe Niederschlag ein Ammoniumsalz der Phosphordodekamolybdänsäure, und zwar besteht derselbe nach dem Trocknen im Exsiccator, je nachdem er in salpetersaurer oder in salzsaurer Lösung gefällt wird, aus Triammoniumphosphordodekamolybdat, welches 2 Mol. Salpetersäure oder Salzsäure und 1 Mol. Wasser enthält, wahrscheinlich in loser, chemischer Bindung:

$$(MoO_3)_{12}PO_4(NH_4)_3 . (HNO_3)_2 . H_2O$$
$$(MoO_3)_{12}PO_4(NH_4)_3 . (HCl)_2 . H_2O.$$

Der Niederschlag löst sich in Ammoniak und wird aus der ammoniakalischen Lösung durch überschüssige Salpetersäure wieder ausgefällt.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 144 (1889).

Magnesiamischung, bestehend aus einer Lösung von Chlormagnesium, Chlorammonium und Ammoniak (Bd. I, S. 811, 812, 813, 817), fällt aus neutraler oder ammoniakalischer Lösung der Orthophosphate, also auch aus der ammoniakalischen Lösung des gelben Molybdänniederschlages (siehe vorhin), weisses, krystallinisches Ammonium-Magnesiumphosphat, $MgNH_4PO_4 + 6H_2O$, schwer löslich in reinem Wasser, fast ganz unlöslich in ammoniakhaltigem Wasser, leicht löslich in Mineralsäuren und in Essigsäure. Schütteln der Lösung oder Reiben der Glaswände mit einem Glasstabe ruft den Niederschlag auch in sehr verdünnten Lösungen hervor.

Da Arsensäure einen ganz ähnlichen Niederschlag giebt, so muss dieselbe vorher durch Schwefelwasserstoff entfernt werden.

Pyrophosphorsäure. Diese Form der Phosphorsäure hat analytische Bedeutung insofern, als sie beim Glühen von Orthophosphorsäure oder von deren Salzen entstehen kann und dann wieder in Orthophosphorsäure umgewandelt werden muss, bevor man letztere bestimmt. Die Pyrophosphorsäure entsteht aus der Orthophosphorsäure durch Erhitzen auf 200 bis 300°, indem 1 Mol. Wasser austritt:

$$2H_3PO_4 = H_4P_2O_7 + H_2O.$$

Pyrophosphate entstehen durch Schmelzen oder Glühen der Orthosalze von der Formel M'_2HPO_4, worin M' ein einwerthiges Metall bedeutet, z. B.:

$$2Na_2HPO_4 = Na_4P_2O_7 + H_2O.$$

In gewissen Guanosorten kommt, wie C. Gilbert[1]) zuerst nachgewiesen hat, Calciumorthophosphat von der Zusammensetzung $CaHPO_4$ vor, welches beim Einäschern des Guanos, ähnlich dem vorhin erwähnten Natriumsalz, mehr oder weniger in Calciumpyrophosphat $Ca_2P_2O_7$ und Wasser zerfällt. Ist in den der Formel M'_2HPO_4 oder $M''HPO_4$ entsprechenden Orthophosphaten der Wasserstoff durch Ammonium ersetzt, so gehen dieselben beim Glühen ebenfalls in Pyrophosphat über, z. B.:

$$2MgNH_4PO_4 = Mg_2P_2O_7 + 2NH_3 + H_2O.$$

Auf letzterer Zersetzung beruht die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat.

Die Lösungen der Pyrophosphate geben mit Silbernitrat einen weissen, flockigen Niederschlag von Silberpyrophosphat:

$$Na_4P_2O_7 + 4AgNO_3 = Ag_4P_2O_7 + 4NaNO_3.$$

Die Orthophosphate geben mit demselben Reagens einen gelben Niederschlag von Silberorthophosphat, Ag_3PO_4. Beide Niederschläge sind in Ammoniak und in Salpetersäure löslich.

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 1 (1873).

Molybdänlösung erzeugt in den Lösungen der Pyrophosphate keinen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur. Erwärmt man jedoch, so bildet sich allmählich der gelbe Niederschlag, weil die Pyrophosphorsäure durch Erwärmen mit Salpetersäure in Orthophosphorsäure übergeht.

Zur vollständigen Umwandlung von Pyro- in Orthophosphorsäure muss das Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure längere Zeit fortgesetzt werden. Längeres Erhitzen in alkalischer Lösung bewirkt dieselbe Umwandlung. Am schnellsten und sichersten jedoch wirkt Schmelzen mit Alkalicarbonat, weshalb man dieses Verfahren speciell zur Behandlung der Guanoasche vorzieht.

Metaphosphorsäure entsteht beim Auflösen von Phosphorpentoxyd, sowie durch stärkeres Erhitzen der Ortho- oder Pyrophosphorsäure unter nochmaligem Austritt eines Molecüls Wasser:

$$H_4P_2O_7 = 2HPO_3 + H_2O.$$

Metaphosphate entstehen durch Erhitzen von Orthophosphaten, wenn letztere die Zusammensetzung $M'H_2PO_4$ haben, worin der Wasserstoff auch durch Ammonium ersetzt sein kann, z. B. Phosphorsalz:

$$NaHNH_4PO_4 = NaPO_3 + NH_3 + H_2O.$$

Metaphosphorsäure fällt Eiweisslösung; gelöste Metaphosphate geben dieselbe Reaction erst auf Zusatz von Essigsäure (Unterschied von der Ortho- und Pyrophosphorsäure und deren Salzen). In Silbernitratlösung erzeugt Metaphosphorsäure einen weissen Niederschlag; auch gegen Molybdänlösung verhält sie sich wie Pyrophosphorsäure. (Siehe auch die quantitative Bestimmung der Pyrophosphorsäure.)

Durch längeres Kochen mit Salpetersäure oder Salzsäure und noch leichter durch Schmelzen mit Alkalicarbonat gehen die Metaphosphate in Orthophosphate über.

Die Metaphosphorsäure kommt in der Analyse noch weniger in Betracht als die Pyrophosphorsäure. Sie kann indess in der concentrirten Phosphorsäure des Handels vorkommen, wenn dieselbe zum Verjagen der Schwefelsäure stark erhitzt wurde. Die Metaphosphorsäure geht aber schon durch längeres Stehen ihrer Lösung allmählich in die Orthosäure über und zwar ohne Zwischenbildung von Pyrophosphorsäure. Neutralisiren und Schmelzen mit Alkalicarbonat ist daher auch bei der Analyse der Handelsphosphorsäure anzuempfehlen.

Qualitative Trennung der Phosphorsäure.

So leicht der Nachweis der Phosphorsäure ist, so störend kann die Gegenwart derselben werden, wenn es sich um die Trennung von Mangan, den alkalischen Erden und Magnesium handelt. Da nämlich die Phosphate dieser Metalle durch Ammoniak gefällt werden, so fallen

beim gewöhnlichen Gange der qualitativen Analyse Baryum, Strontium, Calcium und Magnesium, bei Gegenwart von Phosphorsäure mit den Metallen der Schwefelammoniumgruppe aus, und die Metalle dieser Gruppe selbst können statt als Hydroxyde oder Sulfide als Phosphate ausfallen, was die Trennung stört. Die Ausfällung der alkalischen Erden kann vollständig sein, wenn genügend Phosphorsäure vorhanden ist. Letztere muss daher aus den Lösungen entfernt werden, und ihre Abscheidung gründet sich auf folgendes Verhalten zum Eisenoxyd.

Fügt man zu einer Lösung, welche Phosphorsäure enthält, etwas mehr Eisenoxydsalz, z. B. Ferrichlorid, als zur Bildung von Ferriphosphat, $FePO_4$, erforderlich ist, und übersättigt mit Ammoniak, so fällt die ganze Menge Phosphorsäure als Ferriphosphat und das überschüssige Eisen als Hydroxyd aus. Sind ausserdem alkalische Erden, Magnesium, Mangan zugegen, so enthält der Niederschlag auch Phosphate dieser Metalle, und obgleich letztere in Essigsäure löslich sind, lassen dieselben sich nicht von dem in Essigsäure unlöslichen Ferriphosphat durch diese Säure trennen.

Neutralisirt man dagegen die mit überschüssigem Ferrisalz versetzte phosphorsäurehaltige Lösung so genau wie möglich mit Natriumcarbonat, fügt Natriumacetat und Essigsäure hinzu und erhitzt, so fällt alle Phosphorsäure als Ferriphosphat und das überschüssige Eisen als basisches Ferriacetat aus, während die anderen genannten Metalle in Lösung bleiben.

Thonerde verhält sich in derselben Weise wie Eisenoxyd; war dieselbe zugegen, so geht sie ebenfalls theils als Phosphat, theils als basisches Acetat in den Niederschlag über.

Ein grösserer Ueberschuss von Eisen ist bei dieser Operation zu vermeiden, weil das Ferriphosphat in Ferriacetat löslich ist. Ist daher in der ursprünglichen Lösung viel Eisenoxyd neben wenig Phosphorsäure enthalten, wie z. B. in Lösungen von Eisenerzen, so muss man zunächst die ganze Eisenmenge durch Kochen der salzsauren Lösung mit Natriumhydrosulfit zu Ferrosalz reduciren, weil Ferroacetat das Ferriphosphat nicht löst. Alsdann fügt man so viel Ferrichloridlösung hinzu, dass die Flüssigkeit röthlich gefärbt erscheint, und verfährt zur Abscheidung der Phosphorsäure, wie vorhin angegeben (vergl. S. 578).

Gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Die Abscheidung als Ammonium-Magnesiumphosphat und Wägung als Magnesiumpyrophosphat ist die bei weitem am häufigsten angewandte Methode. Man versetzt die Lösung, wenn sie Phosphorsäure nur neben Alkalien oder Ammonium enthält, mit Ammoniak in geringem Ueberschuss und darauf tropfenweise und unter beständigem Umrühren mit Magnesiamischung in mässigem Ueberschuss und lässt das bedeckte Gefäss zwei bis drei Stunden bei

gewöhnlicher Temperatur stehen. Niederschläge, welche weniger als etwa 0,05 g P_2O_5 enthalten, müssen zur vollständigen Abscheidung länger stehen. Eine vollständige Fällung wird aber auch bei dieser Concentration erreicht, wenn man das Gefäss zwei Stunden lang in beständiger Bewegung erhält.

In Ermangelung einer Schüttelmaschine kann man sich leicht folgende Vorrichtung herstellen. Man hängt einen Bleiring von etwa 7 kg Gewicht mittelst einer Schnur an der Zimmerdecke auf. Auf dem Ringe liegt eine dicke Holzplatte, welche mit sechs bis acht zur Aufnahme der Gefässe dienenden Vertiefungen versehen ist. Das Ganze braucht man während zwei Stunden nur einigemal in Umdrehung zu versetzen, um den Niederschlag die ganze Zeit hindurch in Bewegung zu erhalten. Die Dimensionen des Bleiringes können etwa folgende sein: äusserer Durchmesser 63 cm, Breite 2 cm, Höhe 3,2 cm. Als Schnur, welche die häufigen Torsionen erträgt, bewährt sich röhrenförmig geflochtener Lampendocht.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und so lange mit einer Mischung von 1 Thl. käuflichem Ammoniak und 3 Thln. Wasser ausgewaschen, bis eine mit Salpetersäure angesäuerte Probe des Filtrats auf Zusatz von Silbernitrat keine Trübung von Chlorsilber, oder bis einige Tropfen des Filtrats, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand mehr hinterlassen. Nach dem Trocknen wird der Niederschlag vom Filter in einen gewogenen Porcellantiegel gebracht, das fest zusammengedrehte Filter nach dem Einäschern auf dem Tiegeldeckel in den Tiegel fallen gelassen und der Tiegel anfangs schwach, zuletzt möglichst stark geglüht. Sollte das Magnesiumpyrophosphat nach dem Glühen nicht rein weiss sein, so befeuchtet man es mit Salpetersäure, trocknet und glüht nochmals.

Die Bestimmung der Phosphorsäure als Magnesiumpyrophosphat lässt in bezug auf Genauigkeit nichts zu wünschen übrig, wenn die Fällung in der Lösung eines reinen Alkaliphosphats geschieht. Dies ist indess selten der Fall, und die Lösung enthält in der Regel Ammoniumsalze, wie z. B. bei der Analyse des Phosphorkupfers (S. 550). Der Fällung als Ammonium-Magnesiumphosphat geht ferner häufig die Fällung als Ammonium-Phosphormolybdat voraus, infolge deren die Lösung auch Molybdänsäure enthält. Unter diesen Umständen kann es vorkommen, dass der Magnesiumniederschlag nicht als reines $MgNH_4PO_4$ anzusehen ist und aus dem Gewichte des geglühten und als Magnesiumpyrophosphat betrachteten Rückstandes entweder zu viel oder zu wenig Phosphorsäure berechnet wird. Dass ähnliche Schwierigkeiten bei der Bestimmung des Magnesiums angetroffen werden, wurde Bd. I, S. 831 ausgeführt. Im vorliegenden Falle zeigen sich die angedeuteten Fehler besonders bei der Bestimmung der Phosphorsäure nach der Molybdänmethode, weshalb die Besprechung derselben im Nachstehenden geschieht.

Abscheidung der Phosphorsäure als Triammoniumphosphordodekamolybdat.

Die salpetersaure Lösung der Substanz, welche in 50 bis 100 ccm etwa 0,1 bis 0,2 g P_2O_5 enthält, wird unter Umrühren mit so viel Molybdänlösung versetzt, dass auf 0,1 g P_2O_5 100 ccm Molybdänlösung kommen. Man erwärmt 4 bis 6 Stunden lang auf dem Wasserbade auf 50 bis 60°, kühlt ab, filtrirt und wäscht den gelben Niederschlag mit verdünnter Ammoniumnitratlösung (1 : 3 Wasser) oder mit den Bd. I, S. 812 angeführten Waschflüssigkeiten aus, bis die in der ursprünglichen Lösung enthaltenen Metalle entfernt sind.

Es sind nun zwei Verfahren üblich, um den gelben Niederschlag zu lösen und aus der erhaltenen Lösung die Phosphorsäure zu fällen. Das eine, von R. Fresenius, O. Abesser-W. Jani-M. Maercker, welches im Folgenden kurz das Maercker'sche Verfahren genannt wird, besteht darin, den Niederschlag auf dem Filter in möglichst wenig warmem Ammoniak zu lösen (1 Thl. concentrirtes Ammoniak und 3 Thle. Wasser), die ammoniakalische Lösung mit Salzsäure so weit zu neutralisiren, bis der entstehende gelbe Niederschlag nur noch langsam verschwindet, die abgekühlte Mischung durch tropfenweisen Zusatz der Magnesiamischung zu fällen und die Fällung durch schliesslichen Zusatz von so viel Ammoniak, dass die Lösung $2^1/_2$ bis 3 Proc. freies Ammoniak enthält, zu vervollständigen (vergl. Bd. I, S. 812). Das zweite, von B. Peitzsch, W. Rohn und P. Wagner angegebene, im Folgenden kurz das Wagner'sche Verfahren genannt, unterscheidet sich vom ersteren dadurch, dass der Zusatz der Magnesiamischung nicht zur neutralisirten, sondern zur ammoniakalischen Lösung des gelben Niederschlages geschieht. Demnach löst man den gelben Niederschlag in $2^1/_2$- bis 3 procentigem Ammoniak und fällt diese Lösung durch tropfenweisen Zusatz der Magnesiamischung.

Bemerkungen zu der Molybdänmethode.

Da die Abscheidung der Phosphorsäure durch Molybdänlösung die einzige Methode ist, welche gestattet, die Phosphorsäure in Gegenwart der meisten anderen Substanzen zu fällen, so wird diese Methode bei Schiedsanalysen und zur Beurtheilung anderer Methoden vielfach angewandt. Die quantitative Fällung der Phosphorsäure ist einwandsfrei, wenn man nach den gegebenen Vorschriften, welche in unwesentlichen Punkten differiren, verfährt. Die Hauptbedingungen zum Gelingen der Operation sind folgende: Kieselsäure und Arsensäure werden zur grösseren Vorsicht vorher abgeschieden (vergl. S. 561). Betreffs der organischen Substanzen siehe S. 561. Um den S. 560 erwähnten nothwendigen Ueberschuss von Molybdat in der Lösung zu haben, setzt man gewöhnlich so viel Molybdänlösung zu, dass auf 1 Mol. P_2O_5 nicht 24 Mol. MoO_3, wie es der Zusammensetzung des

gelben Niederschlages entspricht (S. 561), sondern 48 Mol. vorhanden sind. Ueber den Gehalt an Phosphorsäure hat man meistens Anhaltspunkte. Die annähernde Gleichheit der Moleculargewichte (P_2O_5 = 140,94, MoO_3 = 142,94, H = 1) macht die Rechnung leicht, wenn die Molybdänlösung aus MoO_3 hergestellt wurde; für die aus Ammoniummolybdat, $(NH_4)_6Mo_7O_{24} + 4H_2O$, hergestellten Lösungen ist zu beachten, dass dieses Salz 81,5 Proc. MoO_3 enthält. Auf alle Fälle hat man also ein Volumen Molybdänlösung zuzusetzen, welches auf 1 g des zu fällenden P_2O_5, 48 g MoO_3 enthält. Die meisten Vorschläge zur Bereitung von Molybdänlösung gehen dahin, dass 100 ccm Lösung mehr als 4,8 g MoO_3 enthalten, so dass dieses Volumen zur Fällung von 0,1 g P_2O_5 hinreicht. Die Vorsicht verlangt jedoch, dass man nach anscheinend beendeter Fällung einige Cubikcentimeter der klaren Lösung abhebt und auf Zusatz des gleichen Volumens Molybdänlösung erwärmt (vergl. Bd. I, S. 811).

Zu hohes Erhitzen (über 70°) der mit Molybdänlösung versetzten Flüssigkeit ist zu vermeiden, ebenso zu langes Stehenlassen, weil sich sonst freie Molybdänsäure ausscheidet (s. weiter unten).

Die Anwesenheit von Salzsäure und von Chloriden, namentlich von Ammoniumchlorid, wird als nachtheilig für die vollkommene Abscheidung des gelben Niederschlages betrachtet. Man pflegt daher die Salzsäure, welche beim Auflösen von Eisenerzen oder Schlacken nicht gut zu entbehren ist, durch Abdampfen mit Salpetersäure zu verjagen. Diese Operation ist nicht allein zeitraubend, sondern hat auch häufig die Bildung eines gelblichweissen basischen Ferriphosphats zur Folge, welches durch Digeriren mit Salpetersäure nicht mehr gelöst wird. C. Meineke[1]) hat daher Versuche darüber angestellt, ob Ammoniumchlorid in Gegenwart grosser Mengen von Salpetersäure, welche erforderlich sind, um eisenfreie Molybdänniederschläge zu erhalten, die Fällung der Phosphorsäure als Ammonium-Phosphormolybdat hindert. Diese Versuche haben ergeben, dass selbst weit grössere Ammoniumchloridmengen, als sich durch Neutralisation der zum Lösen der Substanz erforderlichen Salzsäure durch Ammoniak bilden, keinerlei Aenderung oder Schwankung in dem Resultate bewirken.

Hiernach kann man also die chlorwasserstoffsaure Lösung, z. B. eines Eisenerzes, mit Ammoniak fällen, den Niederschlag sofort in überschüssiger Salpetersäure lösen und diese Lösung mit Molybdänlösung fällen. Sollte bei grösserem Mangangehalte eine theilweise Fällung von Manganioxyden durch Ammoniak eintreten, welche sich in Salpetersäure nicht wieder lösen, so bringt man dieselben durch vorsichtigen Zusatz von etwas Oxalat (nicht mehr als nöthig, vergl. S. 561) oder von Wasserstoffsuperoxyd in Lösung.

Geringe Mengen von freier Salzsäure stören übrigens die Ab-

[1]) Chem.-Ztg. 20, 113 (1896).

scheidung des gelben Niederschlages nicht; man kann daher die Fällung der Phosphorsäure in einer Eisenerzlösung auf die Weise ausführen, dass man die salzsaure Lösung von 1 bis 2 g des Erzes nach dem Filtriren bis auf etwa 10 ccm abdampft und diese von der Hauptmenge freier Salzsäure befreite Lösung in die auf 60° erwärmte Molybdänlösung unter Umrühren eingiesst.

Auflösen des gelben Niederschlages und Fällen der Phosphorsäure mit Magnesiamischung. Häufige Analysendifferenzen, welche namentlich bei den Bestimmungen der Phosphorsäure in der Düngerindustrie vorkamen, waren Veranlassung, den Fehlerquellen, welche der Molybdänmethode anhaften, nachzuforschen. Als länger bekannte Fehlerquellen sind zu erwähnen die Löslichkeit des Ammonium-Magnesiumphosphats in der Flüssigkeit, welcher man durch thunlichste Beschränkung der Flüssigkeitsmenge zu begegnen suchte; ferner das Mitfallen von basischem Magnesiumsulfat, welches man dadurch verhindern wollte, dass man die Magnesiamischung mit Magnesiumchlorid anstatt mit Magnesiumsulfat bereitete. Den eigentlichen Grund für den Ueberschuss an Magnesia im Niederschlage siehe weiter unten bei Neubauer's Untersuchungen.

Zu hohe Resultate werden auch gefunden, wenn man die ganze Menge der Magnesiamischung plötzlich zur ammoniakalischen Phosphatlösung giesst, wie B. Peitzsch, W. Rohn und P. Wagner [1]) gezeigt haben. Nach diesen Autoren ist es durchaus nöthig, das Reagens unter Umrühren einzutröpfeln. Namentlich die ersten 6 bis 8 ccm sind vorsichtig einzutröpfeln. Auf einen grösseren oder geringeren Ueberschuss an Magnesiamischung kommt es alsdann nicht an, während bei plötzlichem Zusatz des Reagens der Fehler um so grösser wird, je grösser der Ueberschuss ist. Eine weitere Fehlerquelle war bei dem Maercker'schen Verfahren (Fällen in fast neutraler Lösung) das Mitreissen von Molybdänsäure durch den Niederschlag; diese suchte man durch starkes Glühen des Niederschlages über dem Gebläse zu verflüchtigen.

Auf eine neue Fehlerquelle machte H. Neubauer [2]) aufmerksam, indem er zeigte, dass der Magnesianiederschlag nicht unter allen Umständen als Ammonium-Magnesiumphosphat von der Zusammensetzung $MgNH_4PO_4$ anzunehmen ist und dass je nach seiner Zusammensetzung entweder ein zu hohes oder ein zu niedriges Resultat erhalten wird.

Bei dem Wagner'schen Verfahren (S. 566), bei welchem das Reagens langsam zu einer Lösung von Ammoniumphosphat in überschüssigem Ammoniak gefügt wird, fällt die gesammte Phosphorsäure aus, ehe ein Ueberschuss von Magnesiumchlorid vorhanden ist. In Gegenwart der Ammoniumsalze fällt aber alsdann ein Niederschlag,

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 444 (1880). — [2]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 45 (1892); 4, 251 (1893); 10, 60 (1895).

welcher nicht ganz aus $MgNH_4PO_4$ (Dimagnesiumammoniumphosphat), sondern zum Theil aus $Mg(NH_4)_4(PO_4)_2$ (Monomagnesiumammoniumphosphat) besteht. Diese Verbindung zerfällt beim Glühen zunächst in Magnesiummetaphosphat, Ammoniak und Wasser:

$$Mg(NH_4)_4(PO_4)_2 = Mg(PO_3)_2 + 4\,NH_3 + 2\,H_2O,$$

und das Metaphosphat geht bei erhöhter Gluth allmählich in Pyrophosphat über unter Verlust von Phosphorpentoxyd:

$$2\,Mg(PO_3)_2 = Mg_2P_2O_7 + P_2O_5.$$

Unter den genannten Bedingungen enthält der Niederschlag also zu wenig Magnesium, und zwar um so weniger, je mehr Ammoniumsalze in der zu fällenden Lösung vorhanden sind. Das Resultat fällt also zu niedrig aus.

Neubauer hat die Verflüchtigung von Phosphorpentoxyd direct bewiesen, indem er die Innenseite des Tiegeldeckels mit in Wasser aufgeschwemmtem, gefälltem Magnesiumhydroxyd bestrich. Nach dem Glühen beträgt die Gewichtszunahme des Deckels, in dessen Magnesiumüberzuge die Phosphorsäure nachgewiesen werden kann, so viel wie der Phosphorsäureverlust des Niederschlages. Man kann also auf diese Weise den Fehler direct bestimmen.

Bei dem Maercker'schen Verfahren (S. 566) wird die ammoniakalische Phosphatlösung mit Salzsäure möglichst neutralisirt, d. h. man fügt so lange Salzsäure hinzu, bis der entstehende gelbe Niederschlag sich nicht mehr schnell, sondern nur allmählich wieder auflöst. In diesem Falle ist aber die Lösung nicht mehr ammoniakalisch, sondern schon schwach sauer. Fügt man nun das Reagens hinzu, so entsteht infolge der sauren Reaction der Lösung nicht sogleich ein Niederschlag, sondern erst dann, wenn mit der Magnesiamischung eine genügende Menge freien Ammoniaks zugeführt ist, und der Niederschlag bildet sich also in Gegenwart eines Ueberschusses von Magnesiumchlorid. Unter diesen Umständen fällt neben dem beabsichtigten $MgNH_4PO_4$ auch Trimagnesiumphosphat, $Mg_3(PO_4)_2$, aus, welches sich beim Glühen nicht verändert, so dass, da dasselbe mehr Magnesium enthält als das Pyrophosphat, das Resultat zu hoch ausfällt. Das Trimagnesiumphosphat lässt sich in der von Tollens angegebenen Weise erkennen [1], indem man den geglühten Niederschlag in Wasser suspendirt, eine geringe Menge neutraler Silbernitratlösung hinzufügt und erwärmt. Der Niederschlag färbt sich alsdann infolge Bildung von Silberorthophosphat gelb.

Nach dem Gesagten hält Neubauer es überhaupt für praktisch unmöglich, die nach der Molybdänmethode zu bestimmende Phosphorsäure stets in vollkommen reines Magnesiumpyrophosphat überzu-

---

[1] Journ. f. Landwirthsch. 1882, S. 48.

führen. Das Wagner'sche Verfahren (Fällen in ammoniakalischer Lösung) giebt für die Düngeranalyse genügend genaue Resultate, da dieselben bei einer Einwage von 1 g Substanz höchstens um 0,2 Proc. zu gering gefunden werden. Es ist auch das bequemere und lässt infolge des Ammoniakgehaltes der Lösung keine Molybdänsäure mitfallen. Da nun diese Methode eben wegen ihrer einfachen, leicht zu beobachtenden Bedingungen zu übereinstimmenden Resultaten führt, so hat Neubauer die Verluste, welche bei verschieden grossen Gewichten des geglühten Niederschlages gefunden werden, bestimmt und eine Correctionstabelle aufgestellt, aus welcher die zum jeweilig erhaltenen Gewichte des Niederschlages zu addirenden Mengen Magnesiumpyrophosphat abgelesen werden können, wenn man ganz genaue Resultate verlangt (loc. cit. 4, 264).

C. Meineke[1]) hält es für bedenklich, sich einer von einem anderen Chemiker aufgestellten empirischen Correctionstabelle zu bedienen, wenn man zu exacten Resultaten gelangen will; er zieht es daher vor, sich in folgender Weise den Verlust bei jeder Analyse selbst zu berechnen. Da nämlich nach Neubauer's Untersuchungen der Gewichtsverlust, welchen der mässig geglühte Niederschlag beim stärkeren Glühen erleidet, von der Zersetzung des Magnesiummetaphosphats herrührt, so lässt sich aus den beiden Gewichtsbestimmungen das Mengenverhältniss von Metaphosphat und Pyrophosphat im mässig geglühten Niederschlage berechnen.

Es sei z. B. gefunden worden: 175,4 mg Niederschlag nach mässigem Glühen und 171,7 mg nach dem Glühen über dem Gebläse bis zur Gewichtsconstanz, so beträgt die Differenz 3,7 mg, welche nach Obigem dem verflüchtigten P_2O_5 entspricht. Nach der Zersetzungsgleichung:

$$\underset{2.181}{2\,Mg(PO_3)_2} = Mg_2P_2O_7 + \underset{140,94}{P_2O_5}$$

entspricht 1 Thl. P_2O_5 2,56 Thln. $Mg(PO_3)_2$.

Der mässig geglühte Niederschlag bestand also aus:

	2,56 . 3,7 =	9,5 mg $Mg(PO_3)_2$ =	7,4 mg P_2O_5
und	175,4—9,5 =	165,9 „ $Mg_2P_2O_7$ =	106,1 „ „
und enthielt demnach			113,5 mg P_2O_5.

Dass die Gewichtszunahme des mit Magnesiumhydroxyd bestrichenen Tiegeldeckels ebenfalls zur Bestimmung des Fehlers dienen kann, wurde oben erwähnt. Wenn die Menge $Mg(OH)_2$ gering ist (etwa 2 mg MgO entsprechend), haftet der geglühte Ueberzug genügend fest. Der Niederschlag muss natürlich durch Waschen vollständig von Ammoniummolybdat befreit sein, und das Heizgas darf keine Schwefelverbindungen enthalten. Das Filter wird bei möglichst niedriger Temperatur verbrannt und der mit Magnesia bestrichene Deckel auf-

[1]) Chem.-Ztg. 20, 110 (1896).

gelegt, sobald man die Hitze zu steigern beginnt, auch wenn der Niederschlag noch nicht völlig weiss ist, weil sich schon bei mittlerer Gluth etwas Phosphorpentoxyd verflüchtigt.

Maassanalytische Bestimmung der Phosphorsäure.

Versetzt man die Lösung eines Phosphats mit Uranylacetat im Ueberschuss, so fällt alle Phosphorsäure als gelber, flockiger Niederschlag von Uranylphosphat (UO_2HPO_4) aus:

$$Na_2HPO_4 + UO_2(C_2H_3O_2)_2 = UO_2HPO_4 + 2NaC_2H_3O_2.$$

Enthält die Phosphatlösung Ammoniumsalze, so besteht der Niederschlag aus Uranylammoniumphosphat:

$$Na_2HPO_4 + UO_2(C_2H_3O_2)_2 + NH_4Cl$$
$$= UO_2NH_4PO_4 + NaCl + NaC_2H_3O_2 + C_2H_4O_2.$$

Beide Niederschläge sind in Mineralsäuren löslich, in Essigsäure unlöslich.

Fällt man ein Phosphat mit Uranylnitrat, so wird in Gegenwart von Ammoniumchlorid oder -nitrat Salzsäure bezw. Salpetersäure frei, welche einen Theil des Uranniederschlages auflöst:

$$Na_2HPO_4 + UO_2(NO_3)_2 + NH_4NO_3$$
$$= UO_2NH_4PO_4 + 2NaNO_3 + HNO_3$$

oder

$$CaH_4(PO_4)_2 + UO_2(NO_3)_2$$
$$= UO_2HPO_4 + Ca(NO_3)_2 + 2HNO_3.$$

Die Titration der Phosphorsäure beruht darauf, dass man die essigsaure Lösung des Phosphats mit Uranylacetatlösung von bekanntem Wirkungswerthe versetzt, bis alle Phosphorsäure in Form eines der genannten Niederschläge ausgefällt ist. Da dieser Punkt sich nicht anders als durch das geringe Vorwalten der Uranlösung erkennen lässt, so bringt man während des Titrirens von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung auf eine weisse Porcellanplatte und fügt einen Tropfen Ferrocyankaliumlösung hinzu, welcher einen braunrothen Niederschlag von Uranferrocyanid erzeugt, sobald der geringste Ueberschuss von Uranlösung vorhanden ist.

Als Lösungen werden benutzt:

1. Die Uranlösung. Man löst 35 bis 38 g krystallisirtes Uranacetat, gleichgültig welcher Krystallform, in Wasser, fügt 3 bis 5 ccm concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt auf 1 Liter. Da sich aus der Lösung basisches Uranacetat ausscheidet, so filtrirt man dieselbe erst nach einigen Tagen. 1 ccm entspricht ungefähr 0,005 g P_2O_5.

2. Eine Lösung von Natriumacetat, erhalten durch Auflösen von 100 g Natriumacetat in 900 ccm Wasser und Zusatz von verdünnter Essigsäure (spec. Gew. 1,04) bis zu 1 Liter, oder eine Lösung von

Ammoniumacetat, enthaltend 100 g Ammoniumacetat und 100 g concentrirte Essigsäure im Liter.

Titerstellung der Uranlösung. Das bei der Maassanalyse anzustrebende Princip, jede Substanz mit sich selbst zu messen, d. h. die Substanz, welche man titrimetrisch bestimmen will, auch der Titerstellung zu grunde zu legen, ist bei dieser Methode von besonderer Bedeutung, wie weiter unten ausgeführt wird. Die Titerstellung ist also verschieden, je nachdem man Alkaliphosphat oder Calciumphosphat titriren will.

a) Titerstellung mit Alkaliphosphat. Ob man das gewöhnliche Natriumphosphat, $Na_2HPO_4 + 12H_2O$, oder Natriumammoniumphosphat (Phosphorsalz), $NaNH_4HPO_4 + 4H_2O$, anwendet, ist gleichgültig; man muss nur von der Reinheit und dem richtigen Wassergehalt des Salzes überzeugt sein. Das Phosphorsalz hat vor dem Natriumphosphat den Vorzug, dass es kein Kohlendioxyd aus der Luft anzieht und nicht verwittert. Um eine Lösung zu bereiten, von welcher 50 ccm 0,1 g P_2O_5 enthalten, löst man vom Natriumphosphat 10,092 g, oder vom Phosphorsalz 5,892 g zu 1 Liter auf.

Den richtigen Gehalt der Lösung des Natriumphosphats kann man dadurch controliren, dass man 50 ccm der Lösung in einer Platinschale zur Trockne verdampft, den Rückstand stark glüht und wägt; das erhaltene Natriumpyrophosphat muss 0,1875 g betragen. Die Lösung des Phosphorsalzes durch ähnliche Behandlung und Wägung des rückständigen Natriummetaphosphates zu prüfen, ist nicht thunlich, weil letzteres Salz sich zur Wägung nicht eignet. Es bleibt daher nur die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure als Controle.

Man erhitzt 50 ccm der Phosphorlösung im Erlenmeyerkolben zum Sieden und lässt aus der Bürette so lange Uranlösung zufliessen, bis ein Tropfen der Lösung, welchen man mit einem Glasstabe auf eine weisse Porcellanplatte bringt und mit einem Tropfen einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumferrocyanid versetzt, die rothbraune Färbung giebt. Diese Reaction wird nur durch überschüssige Uranlösung, nicht durch etwa im Tropfen suspendirtes Uranphosphat erzeugt. Tritt die Rothfärbung ein, so erhitzt man von neuem und wiederholt die Probe. Wenn auch jetzt die Reaction wieder deutlich ist, so liest man das verbrauchte Volumen Uranlösung ab. Die Wiederholung der Tüpfelprobe nach erneutem Sieden ist nöthig, weil die Flüssigkeit beim langsamen Titriren sich zu weit abkühlt, die Fällung des Uranphosphats aber nur in der Siedehitze vollständig ist. Da indess durch die häufig wiederholte Tüpfelprobe ein merklicher Theil Phosphatlösung der Flüssigkeit entzogen worden, so wiederholt man die ganze Titration, indem man nun die verbrauchte Uranlösung bis auf wenige Zehntel eines Cubikcentimeters auf einmal hinzusetzt und die Titration in der vorhin beschriebenen Weise bis zu Ende führt. Auf letztere Art werden mehrere Bestimmungen gemacht, aus denen man den Mittel-

werth berechnet. Enthielten die 50 ccm Phosphatlösung p g P_2O_5 und wurden im Mittel n ccm Uranlösung verbraucht, so entspricht 1 ccm der letzteren $\frac{p}{n}$ g P_2O_5.

Die Bestimmung der Phosphorsäure in Alkaliphosphaten (sowie auch in Magnesiumphosphat) wird in derselben Weise wie die Titerstellung ausgeführt. Man hat nur dafür zu sorgen, dass das zu titrirende Flüssigkeitsvolumen dasselbe ist und auch annähernd denselben Phosphorsäuregehalt hat wie bei der Titerstellung, weil die Resultate nur dann zuverlässig sind, wenn möglichst gleiche Verhältnisse in beiden Fällen eingehalten werden.

b) Titerstellung der Uranlösung mit Calciumphosphat. Calciumphosphat kann mit einer auf Alkaliphosphat eingestellten Uranlösung nicht in vorstehend beschriebener Weise titrirt werden, wie sich aus Nachfolgendem ergiebt. Wie schon erwähnt, muss die zu titrirende Flüssigkeit zur vollständigen Abscheidung des Uranphosphats gekocht werden. Erwärmt man aber eine essigsaure Lösung von Monocalciumphosphat, $CaH_4(PO_4)_2$ (dieses kommt bei der Düngeranalyse hauptsächlich in betracht), so findet, wenn die Concentration der Lösung nicht zu schwach ist, eine Abscheidung von Dicalciumphosphat, $CaHPO_4$, statt. Diese Fehlerquelle liesse sich dadurch umgehen, dass man den grössten Theil der Phosphorsäure in der Kälte ausfällte und erst gegen Ende der Titration aufkochte. Allein Abesser, Jani und Maercker[1]) haben gezeigt, dass auch in diesem Falle Calciumphosphat neben dem Uranphosphat niedergeschlagen wird. Um nun den durch das Mitfällen von Calciumphosphat bedingten Fehler auszuschliessen, stellt man nach den Genannten die Uranlösung auf eine Lösung von Calciumphosphat ein und führt die Titerstellung und die Titration unter denselben Versuchsbedingungen aus.

Reines Calciumphosphat erhält man, indem man eine mit Ammoniak versetzte, stark verdünnte Chlorcalciumlösung durch Natriumphosphat in der Siedehitze fällt, den Niederschlag mit heissem Wasser vollständig auswäscht, trocknet und schwach glüht. Von dem so erhaltenen Tricalciumphosphat, $Ca_3(PO_4)_2$, digerirt man etwa 5,5 g mit einer verdünnten Schwefelsäure, welche auf obige Menge 2,85 bis 2,9 g SO_3 enthält. Nach dem Digeriren wird die Masse mit Wasser zu 1 Liter verdünnt, nach längerem Stehen vom abgeschiedenen Gyps und den geringen Mengen unaufgeschlossenen Tricalciumphosphats abfiltrirt und in 50 ccm dieser Lösung die Phosphorsäure gewichtsanalytisch nach der Molybdänmethode bestimmt.

Bequemer und ebenso sicher ist es, das Tricalciumphosphat in einem möglichst geringen Ueberschuss von Salpetersäure zu lösen, zum Liter aufzufüllen und 50 ccm dieser Lösung auf Zusatz von Ammoniak

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 12, 259 (1873).

zur Trockne zu verdampfen. Beim Lösen in Salpetersäure entsteht Monocalciumphosphat, auf Zusatz von Ammoniak entsteht aber wieder Tricalciumphosphat, so dass man den trockenen Rückstand nur durch schwaches Glühen von den Ammoniumsalzen zu befreien braucht, um im Gewichte des Glührückstandes den Gehalt an Tricalciumphosphat zu erhalten, aus welchem man den Titer der Lösung an Phosphorsäure berechnet.

Zur Titerstellung werden 50 ccm der Calciumphosphatlösung mit 10 ccm Natriumacetat (S. 571) versetzt, worauf man, ohne zu erhitzen (s. oben), das zur völligen Ausfällung der Phosphorsäure annähernd erforderliche Volumen Uranlösung zugiebt, erst dann zum Kochen erhitzt und die Titration mit Hülfe der Tüpfelprobe wie unter a) zu Ende führt. Man macht natürlich mehrere Bestimmungen.

Die maassanalytische Bestimmung von Phosphorsäure in Calciumphosphat hat seit Ausbildung der gewichtsanalytischen Methoden nur noch eine untergeordnete Bedeutung in der Düngerindustrie und dient fast nur noch zur Controle des Fabrikbetriebes, wenn es sich um eisen- und thonerdefreie Phosphatlösungen handelt. Bei der Vorbereitung der Düngestoffe zur Analyse gehen Eisen und Thonerde in Lösung, wenn man eine unlösliche Phosphorsäure enthaltende Substanz nach dem Einäschern in Salzsäure löst, oder wenn man den wässerigen Auszug eines lösliche Phosphorsäure enthaltenden Stoffes (Superphosphat) herstellt (vergl. Bd. I, S. 808). In letzterem Falle kann man das Eisen- oder Thonerdephosphat als in freier Phosphorsäure gelöst annehmen. In beiden Fällen aber scheidet sich infolge des hier nothwendigen Zusatzes von Natrium- oder Ammoniumacetat (s. unten) in Essigsäure unlösliches Eisen- und Aluminiumphosphat aus, welches somit für die Titration verloren geht. Ist der Eisen- oder Aluminiumgehalt im Auszuge der löslichen Phosphorsäure so gering, dass höchstens 1 Proc. Phosphorsäure in Verbindung mit diesen Metallen ausfällt, so verfährt man in folgender Weise.

Enthält das Düngemittel etwa 20 Proc. lösliche Phosphorsäure, so versetzt man 200 ccm des wässerigen Auszuges (Bd. I, S. 808, B. 1.) mit 50 ccm Ammoniumacetat (S. 572); ist der Gehalt erheblich höher als 20 Proc., so verdünnt man 100 ccm des Auszuges mit 100 ccm Wasser und versetzt mit 50 ccm Ammoniumacetat. Hat sich nach etwa zweistündigem Stehen Eisen- oder Aluminiumphosphat abgesetzt, so filtrirt man die Lösung durch ein trockenes Filter; der Niederschlag wird dreimal mit heissem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen, wonach man einem in der Düngerindustrie getroffenen Uebereinkommen gemäss die Hälfte des Gewichtes als P_2O_5 in Rechnung setzt.

50 ccm der von Eisen und Aluminium freien Lösung werden mit der Uranlösung titrirt, indem man, wie bei der Titerstellung (S. 574),

eine Vorprobe und mehrere endgültige Bestimmungen macht, aus denen das Mittel genommen wird.

Ueber den Zusatz von Natrium- oder Ammoniumacetat zu der zu titrirenden Lösung ist zu bemerken, dass derselbe für die Titration nur dann nöthig ist, wenn sich in der Lösung freie Mineralsäure befindet, wie z. B. nach dem Auflösen von Phosphaten in Salzsäure, oder wenn, wie vorhin, Eisen- oder Aluminiumphosphat auszuscheiden ist, oder wenn Urannitrat als Titerflüssigkeit benutzt wird, weil sich in diesem Falle freie Salpetersäure in der Lösung bildet (vergl. S. 571). Der Zusatz hat den Nachtheil, dass er das Eintreten der Tüpfelreaction verzögert, weshalb bei der Titerstellung und der eigentlichen Titration gleiche Mengen von Natrium- oder Ammoniumacetat zugefügt werden müssen.

Quantitative Trennung der Phosphorsäure.

Die Trennung der Phosphorsäure von mehreren Metallen wurde schon in Bd. I beschrieben. Im Folgenden handelt es sich nicht allein um den einfacheren Fall, wo Phosphorsäure allein neben den Metallen bestimmt werden soll, sondern um den meist schwierigeren, auch die Metalle zu bestimmen.

Enthält eine Flüssigkeit Metalle, welche in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, so scheidet man sie durch dieses Gas ab und trennt die Sulfide nach den gewöhnlichen Methoden. Bei Gegenwart von Zinn fällt, wie schon früher (S. 553) bemerkt, Zinnphosphat neben Zinnsulfid aus. Der Niederschlag muss daher wieder in Königswasser gelöst und die Fällung wiederholt werden. Silber fällt man einfacher durch Salzsäure, Blei durch Schwefelsäure, auf Zusatz von Alkohol aus. Wie in den speciellen Fällen bei Phosphorkupfer und Phosphorzinn zu verfahren ist, wurde bei der Analyse dieser Producte beschrieben (S. 550 ff.).

Wenn das Filtrat von den Sulfiden nur Phosphorsäure oder auch Alkalien enthält, so kann die Phosphorsäure nach dem nöthigen Concentriren, wobei Schwefelwasserstoff und Alkohol verjagt werden, mit Magnesiamischung gefällt werden. Wie die Alkalien zu bestimmen sind, wird weiter unten erörtert werden.

Die Trennung der Phosphorsäure von den Metallen, welche nicht in saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, erfordert meistens die Anwendung specieller Methoden, wenn die Metalle bestimmt werden sollen. Kommt es nur auf die Bestimmung der Phosphorsäure an, so führt die Abscheidung derselben mit Molybdänlösung immer zum Ziele (S. 566). Will man aber in einer Lösung, in welcher die Phosphorsäure mit Molybdänlösung gefällt wurde, die Metalle bestimmen, so verfährt man in folgender Weise. Man macht das Filtrat vom gelben Niederschlage mit Ammoniak alkalisch, fügt

Schwefelammonium in geringem Ueberschuss hinzu und digerirt die Mischung einige Zeit im unvollkommen verschlossenen Kolben, bis die über dem Niederschlage stehende Lösung rothgelb erscheint, und filtrirt [1]). Man wäscht die Schwefelmetalle (und Hydroxyde) mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und trennt und bestimmt die Metalle nach den gewöhnlichen Methoden. So weit ist das Verfahren noch leicht auszuführen und empfiehlt sich zur Trennung von Kobalt, Nickel, Mangan und Zink.

Sind aber in dem Filtrate, welches das Schwefelmolybdän im überschüssigen Schwefelammonium gelöst enthält, noch alkalische Erden, Magnesia und Alkalien enthalten, so muss das Molybdän entfernt werden. Man säuert das Filtrat mit Salzsäure an, verjagt den Schwefelwasserstoff durch Kochen und wäscht das Schwefelmolybdän, wie Bd. I. S. 211 angegeben, aus, wonach im Filtrate die Metalle getrennt werden können. Da aber die Behandlung des grossen Molybdänsulfidniederschlages sehr umständlich ist, so zieht man andere, weiter unten angegebene Methoden vor, bei welchen die Phosphorsäure in einer Probe bestimmt und in einer anderen auf bequeme Weise abgeschieden wird, so dass kein fremder Körper in die zur Bestimmung der Metalle dienende Lösung hineinkommt.

Die am häufigsten neben Phosphorsäure zu bestimmenden Metalle sind Eisen, Aluminium, Mangan, Calcium und Magnesium. Die Analyse wird aber in der Regel, wie vorhin angedeutet, in der Weise ausgeführt, dass man die Phosphorsäure zunächst für sich nach der Molybdänmethode bestimmt. Die bequemste und am meisten angewandte Methode zur Bestimmung von Eisen neben Phosphorsäure besteht in der Titration mit Kaliumpermanganat.

Nachdem man die Menge von Eisen und Phosphorsäure ermittelt hat, werden beide in einer neuen Substanzprobe nach einer der beiden nachstehenden Methoden abgeschieden.

a) Abscheidung von Phosphorsäure und Eisen als Ferriphosphat. Das Princip dieser Methode, welche das Eisen in Form von Ferrisalz voraussetzt, ist bei der qualitativen Trennung erklärt worden. Stehen die gefundenen Mengen von Phosphorsäure und Eisen genau in dem Verhältniss, wie sie in $FePO_4$ enthalten sind, oder ist überschüssiges Eisen vorhanden, so braucht man kein Eisen hinzuzufügen. Man verdünnt die salzsaure Lösung von etwa 1 g Substanz auf ungefähr 800 ccm, versetzt, wenn nöthig, mit so viel Ferrichlorid, dass die Lösung deutlich gelb gefärbt ist, neutralisirt mit Ammoniak und löst einen etwa entstandenen Niederschlag durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure wieder auf; darauf fügt man Ammoniumacetatlösung in nicht zu geringem Ueberschuss hinzu und kocht auf. Der Niederschlag, welcher braunroth sein muss, wenn genügend Eisen vor-

[1]) Die Fällung des Molybdäns unter Druck s. Bd. I, S. 211.

handen war, enthält alle Phosphorsäure als Ferriphosphat und das überschüssige Eisen als basisches Ferriacetat. Er wird mit heissem Wasser, dem man etwas Ammoniumacetat hinzufügt, ausgewaschen und das Waschwasser mit dem Filtrate vereinigt, welches nun Mangan, die alkalischen Erden etc. frei von Phosphorsäure enthält.

War kein Aluminium zugegen, so kann der Eisenphosphatniederschlag verworfen werden, da ja Eisen und Phosphorsäure besonders bestimmt wurden. Bei Anwesenheit von Aluminium dagegen verfährt man in der Weise, dass man beim Zusatz der Eisenlösung (s. vorhin) ein gemessenes Volumen einer Ferrichloridlösung von bekanntem Gehalt anwendet. Der Niederschlag enthält alsdann ausser der gesammten Phosphorsäure und dem gesammten Eisen auch die Thonerde, theils als Phosphat, theils als basisches Acetat. Man glüht den Niederschlag im Porzellantiegel bei Luftzutritt, befeuchtet den Rückstand mit Salpetersäure, verdampft und glüht von neuem und wägt. Zieht man nun von dem Gesammtgewichte das bekannte Gewicht P_2O_5 plus dem aus der Substanz und dem Ferrichloridzusatze bekannten Gewichte des Fe_2O_3 ab, so ergiebt sich das Gewicht des Al_2O_3 als Differenz.

Der Zusatz des Ammoniumacetats geschieht zu der nicht erwärmten Lösung; dies ist besonders wichtig bei Gegenwart von Calcium, weil, wie S. 573 erwähnt, aus einer Calcium, Phosphorsäure und Essigsäure enthaltenden Lösung beim Erwärmen Calciumphosphat ausfällt. C. Friedheim[1]) zieht bei Gegenwart von Calcium vor, das Erhitzen zunächst ganz zu vermeiden, also das Ammoniumacetat in der Kälte zuzufügen, den Niederschlag sich kalt absetzen zu lassen und mit kaltem Wasser auszuwaschen. Danach erst kocht man das nun phosphorsäurefreie Filtrat, um eine etwa noch gelöste Menge von Ferriacetat, dessen Fällung erst in der Siedehitze vollständig ist, abzuscheiden. Ein etwa entstandener geringer Niederschlag von basischem Ferriacetat wird abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Derselbe wird mit dem Hauptniederschlage geglüht oder aber verworfen, je nachdem Aluminium zugegen war oder nicht.

Ob zur Fällung Ammonium- oder Natriumacetat benutzt wird, ist für die Abscheidung des Ferriphosphats und des basischen Eisenacetats gleichgültig. Das Natriumsalz kann natürlich nicht angewandt werden, wenn es auf Bestimmung der Alkalien ankommt. Es hat ausserdem den Nachtheil, dass der Niederschlag natriumhaltig ausfällt; soll derselbe geglüht und gewogen werden, so müsste man ihn bei Anwendung von Natriumacetat in Chlorwasserstoffsäure lösen und mit Ammoniak von neuem fällen, wobei indess etwas Phosphorsäure in Lösung gehen kann. Aus diesen Gründen ist Ammoniumacetat in den meisten Fällen vorzuziehen.

---

[1]) Rammelsberg-Friedheim's Leitfaden, S. 260 (1897).

Anmerkung zu a). Geringe Mengen Phosphorsäure werden von viel Eisenoxyd leichter nach dem von R. Fresenius angegebenen Verfahren getrennt, welches darin besteht, die gesammte Phosphorsäure nebst einem kleinen Theile des Eisens zu fällen. Man erhitzt die salzsaure Lösung zum Kochen, nimmt sie von der Lampe weg und giebt so lange Natriumsulfit hinzu, bis fast alles Ferrichlorid zu Ferrochlorid reducirt ist. Man erkennt dies an der hellgrünen Färbung der Lösung, sowie daran, dass eine Probe derselben mit Natriumcarbonat einen grünlichen Niederschlag erzeugt. Die Lösung wird alsdann gekocht, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, und mit Natriumcarbonat annähernd neutralisirt. Durch Zufügen einiger Tropfen Bromwasser erzeugt man eine zur Bindung der Phosphorsäure genügende Menge Ferrisalz. Alsdann wird Natriumacetat im Ueberschuss zugesetzt, wodurch die salzsaure Lösung in eine essigsaure umgewandelt wird, so dass die kleinste Menge von Phosphorsäure sich sofort durch Entstehung eines weissen Niederschlages von Ferriphosphat (in Essigsäure und Ferroacetat unlöslich) zu erkennen giebt. Man setzt dann noch einige Tropfen Bromwasser hinzu, bis die Flüssigkeit infolge des hierdurch gebildeten Ferriacetats röthlich erscheint, kocht, bis der Niederschlag sich absetzt, filtrirt heiss und wäscht mit heissem Wasser aus, dem man etwas Ammoniumacetat zugesetzt hat.

Das Filtrat enthält die Hauptmenge des Eisens, da dieselbe in Form von Ferrosalz in Gegenwart von Natriumacetat durch Kochen nicht gefällt wird. Der Niederschlag, welcher nur einen kleinen Theil Eisen neben der gesammten Phosphorsäure enthält, wird geglüht und gewogen. War keine Thonerde vorhanden, welche sich natürlich im Niederschlage befinden würde, so kann man in letzterem das Eisen durch Titration und die Phosphorsäure aus der Differenz bestimmen (S. 577). Enthält die Substanz Aluminium, so bestimmt man am besten die Phosphorsäure in einer besonderen Probe mittelst Molybdänlösung und erhält alsdann die Thonerde als Differenz zwischen dem Gewichte des Niederschlages und der Summe von Phosphorsäure und Eisenoxyd.

b) Abscheidung der Phosphorsäure als Zinnphosphat. Man erhitzt die Substanz oder die Lösung, welche keine Chloride enthalten dürfen, mit concentrirter Salpetersäure und so viel zerkleinertem reinem Zinn (in Form von Zinnfolie, Feilspänen oder Körnern), dass auf 1 Thl. P_2O_5 wenigstens 8 Thle. Zinn kommen (S. 555). Wenn alles Zinn oxydirt und die Lösung klar geworden ist, wird abfiltrirt und der Rückstand mit salpetersäurehaltigem heissem Wasser ausgewaschen. Sämmtliche Metalle der Schwefelammoniumgruppe (mit Ausnahme von Eisen und Aluminium), die alkalischen Erden, Magnesia und die Alkalien befinden sich im Filtrate.

Eisen und Aluminium (auch Chrom und Mangan) gehen als Phos-

phate zum Theil in den Zinnphosphat-Zinnoxyd-Niederschlag ein und können durch Lösen des letzteren in Schwefelammonium und längeres Digeriren als Schwefeleisen und Aluminiumhydroxyd abgeschieden werden. Man filtrirt sie ab, wäscht mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus und fügt ihre salpetersaure Lösung zur Hauptlösung der Metalle.

Wie die Phosphorsäure im Zinnniederschlage bestimmt werden kann, wurde S. 556 beschrieben.

Phosphorsäure und Aluminium können auf verschiedene Weise neben einander bestimmt und von einander getrennt werden. Am bequemsten bestimmt man die Phosphorsäure mit Molybdänlösung, fällt in einer zweiten Probe beide zusammen durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak, glüht und wägt den Niederschlag und findet die Thonerde aus der Differenz.

Will man die beiden Körper trennen, so kann dies nach dem Molybdänverfahren (S. 576) oder nach dem Zinnverfahren, wie vorhin beschrieben, geschehen.

Phosphorsäure und Chromoxyd. Die Trennung geschieht nach dem Molybdänverfahren (S. 576) oder mit Zinn (s. vorhin). Man kann aber auch die Substanz mit Natriumcarbonat und Kaliumnitrat schmelzen, wodurch das Chromoxyd in Alkalichromat umgewandelt wird. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit Salpetersäure neutralisirt, mit Ammoniumnitrat und Ammoniak versetzt und die Phosphorsäure durch eine Lösung von Magnesiumnitrat als Ammonium-Magnesiumphosphat gefällt. Zur Fällung darf in diesem Falle die gewöhnliche Magnesiamischung, welche Chlorid oder Sulfat enthält, nicht benutzt werden, weil im Filtrate nach dem Ansäuern mit Essigsäure das Chrom mit Bleiacetat als Bleichromat gefällt wird (Bd. I, S. 628).

Die Trennung der Phosphorsäure von den alkalischen Erden kann, wie S. 576 beschrieben, durch Eisenchlorid und Ammoniumacetat bewirkt werden, wobei das, was über die Fällung des Calciumphosphats in heisser Flüssigkeit gesagt wurde, auch für Baryum und Strontium gilt. Die Abscheidung der Phosphorsäure mittelst Zinn giebt ebenfalls gute Resultate.

Die Trennung des Kalks von der Phosphorsäure mittelst Schwefelsäure und Alkohol wurde Bd. I, S. 809 beschrieben als Methode, Eisenoxyd und Thonerde in Phosphaten zu bestimmen. Die Gründe, welche E. Glaser[1]) zur Ausarbeitung dieses Verfahrens veranlassten, sind folgende. Bis dahin war eine conventionelle Methode zur Bestimmung des Eisens und Aluminiums in den Phosphaten in Gebrauch, welche darin bestand, aus der salzsauren Lösung des Phosphats mit Ammoniak die Phosphorsäure an Calcium, Magnesium, Eisen und Aluminium gebunden zu fällen, durch schwaches Ansäuern

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1889, S. 636.

mit Essigsäure Calcium- und Magnesiumphosphat wieder zu [illegible] den Eisen-Aluminiumphosphatniederschlag in Salzsäure zu lösen [illegible] auf Zusatz von etwas Phosphorsalzlösung durch Ammoniak w[illegible] hervorzurufen. Schliesslich wurde nochmals mit Essigsäure schwa angesäuert und der Niederschlag gewaschen, geglüht und gew[illegible] Die Hälfte seines Gewichtes wurde als Eisenoxyd + Thonerde in Re[illegible] nung gestellt.

Da diese Methode Differenzen ergab, welche von der Menge [illegible] zugesetzten Essigsäure abhängig waren, so waren die Laborator[illegible] gezwungen, um gleichartige Resultate zu erhalten, mit ganz bestimm[illegible] Mengen Essigsäure zu arbeiten, da man die Differenzen dadurch [illegible] klärte, dass Aluminiumphosphat in Essigsäure etwas löslich ist (ve[illegible] auch Bd. I, S. 569). Glaser hat deshalb die Anwendung der Ess[illegible] säure ganz vermieden und fällt den Kalk, wie Bd. I, S. 809 angegeb[illegible] mit Schwefelsäure und Alkohol aus. Aus dem vom Alkohol befrei[illegible] Filtrate vom Calciumsulfat werden Ferri- und Aluminiumphosp[illegible] durch schwaches Uebersättigen mit Ammoniak gefällt. Ueber das Ve[illegible] halten der Magnesia bei dieser Methode hatte sich Glaser nicht [illegible] geäussert; es scheint, dass er annahm, die Magnesia würde mit d[illegible] Kalk zusammen abgeschieden werden, was indess nicht zutreffend [illegible] Magnesia wird vielmehr bei dem Schwefelsäure-Alkoholzusatze gel[illegible] bleiben, selbst wenn die zu analysirende Substanz nur aus Magne[illegible] besteht, wie dies auch Th. Meyer[1]) und J. H. Vogel[2]) durch V[illegible] suche bestätigen (vergl. übrigens Bd. I, S. 835). Glaser hat jedoc[illegible] angegeben, dass das überschüssige Ammoniak nach dem Fällen d[illegible] Eisen-Aluminiumphosphats weggekocht werden muss, und da dies ei[illegible] der für das Gelingen der Analyse wichtigsten Punkte ist, so soll hi[illegible] auf die darüber angestellten Untersuchungen Vogel's (loc. cit.) nähe[illegible] eingegangen werden.

In einer Lösung, welche Phosphorsäure, Eisenoxyd, Thonerde (vo[illegible] letzterer, welche sich genau so wie das Eisenoxyd verhält, kann man i[illegible] Nachstehenden der einfacheren Darstellung halber absehen) und Mag- nesia enthält, verhält sich die Magnesia beim Uebersättigen mit Ammo- niak verschieden, je nachdem mehr Phosphorsäure vorhanden ist, a[illegible] zur Bindung von Eisen nöthig ist oder nicht. Genügt die Phosphor- säure nur zur Bindung des Eisens, so fällt beim Uebersättigen mit Ammoniak die Hauptmenge der Phosphorsäure als Ferri- phosphat aus, und es gehen nur Spuren von Ammonium-Magnesium- phosphat in den Niederschlag ein. Eine diesem Magnesiumphospha[illegible] entsprechende Menge Eisen fällt als Hydroxyd aus und färbt den sons[illegible] weissen Eisenphosphatniederschlag roth. (Spuren von Ferrihydroxyd fallen auch aus, wenn eine Lösung von reinem Ferriphosphat in Salz- säure mit Ammoniak übersättigt wird.)

---

[1]) Chem.-Ztg. 14, 1730 (1890). — [2]) Ibid. 15, 495 (1891).

Bei der Analyse der Phosphate tritt indess der andere Fall häufiger ein, dass nämlich die Lösung Eisenoxyd, Magnesia und mehr Phosphorsäure enthält, als zur Bildung von Ferriphosphat erforderlich ist. Versetzt man eine Lösung von Ferriphosphat in Salzsäure mit reichlichen Mengen einer Lösung von Magnesiumsulfat und mindestens so viel freier Phosphorsäure, als nöthig ist, um alle Magnesia als Phosphat zu binden, so fällt Ammoniak einen aus Ferriphosphat und Ammonium-Magnesiumphosphat bestehenden Niederschlag aus, der ebenfalls oft durch Spuren von Ferrihydroxyd röthlich gefärbt ist.

Enthält die Lösung indess, wie es bei den Rohphosphaten meist der Fall ist, nur geringe Mengen von Magnesia, so bleiben dieselben vollständig in Lösung, wenn man die siedend heisse Flüssigkeit mit Ammoniak bis zum auftretenden starken Geruche danach versetzt, das überschüssige Ammoniak durch Kochen verjagt, den Niederschlag sofort abfiltrirt und mit heissem Wasser auswäscht. Verfährt man in dieser Weise, so kann der Gehalt an Magnesia 3 bis 3,5 Proc. betragen, ohne dass ein Ausfallen derselben mit dem Eisen-Thonerdephosphatniederschlage zu befürchten wäre. Bedingungen für das Gelingen der Operation sind also: Anwesenheit von nur geringen Mengen Magnesia und die vorhin beschriebene Arbeitsweise.

Hat sich dagegen bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnesia ein Theil der letzteren einmal mit dem Eisenphosphatniederschlage ausgeschieden, so löst sich dieselbe beim Kochen bis zum völligen Verjagen des Ammoniaküberschusses nicht wieder auf.

Genaue Bestimmung von Eisen und Aluminium neben Phosphorsäure. Was die mehrfach erwähnte conventionelle Berechnung anlangt, nach welcher man die Hälfte des Gewichtes eines geglühten Gemisches von Eisen- und Aluminiumphosphat als $Fe_2O_3 + Al_2O_3$ betrachtet, so beruht dieselbe auf der Annahme, dass eine Compensation zweier Fehler dabei stattfindet. Die 1 Mol. Ferriphosphat ($FePO_4 = 149,89$) entsprechende Menge Eisenoxyd beträgt genau 79,42, während sich durch Halbirung 74,95 ergiebt. Die 1 Mol. Aluminiumphosphat ($AlPO_4 = 121,19$) entsprechende Menge Thonerde beträgt genau 50,72, während die Halbirung 60,59 ergiebt. Da nun Eisen und Thonerde immer zusammen in Phosphaten vorkommen, so tritt ein theilweiser Fehlerausgleich immer, bei gewissen Verhältnissen ein vollständiger ein. Vogel (loc. cit. S. 497) hat eine hierauf bezügliche Tabelle berechnet; er zeigt aber auch an einem Beispiele, dass durch die conventionelle Rechnung ein Analysenresultat um 0,6 Proc. zu hoch ausfallen kann. A. Stutzer[1]) hatte deshalb eine Methode angegeben, nach welcher die im Eisen-Aluminiumphosphatniederschlage enthaltene Phosphorsäure durch Molybdänlösung abgeschieden wird, so dass man

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1890, S. 43.

die Summe von Eisenoxyd und Thonerde direct als solche wägen kar: R. Jones[1]) hat zu demselben Zweck die Glaser'sche Methode m: der Stutzer'schen verbunden, und Vogel (loc. cit. S. 497) führt d: Methode in folgender Weise aus.

Es muss vorausgeschickt werden, dass bei einer Prüfung d: Glaser'schen Methode durch Jones[2]) und Vogel[3]) mit Rücksic: auf die vollständige Abscheidung und Bestimmung des Kalks gefunde: wurde, dass die von Glaser vorgeschriebene Alkoholmenge nicht hi: reicht, den Kalk vollständig abzuscheiden, dass man vielmehr z: Erlangung genauer Resultate die Glaser'sche Methode in folgend: Punkten modificiren muss: erstens kann die Menge Schwefelsäur: geringer sein, zweitens muss der Alkoholzusatz verstärkt und die Ze: zum Absetzen des Calciumsulfats verlängert werden; drittens nim: man mehr Substanz, damit der Eisenoxyd-Thonerdeniederschlag etw: reichlicher ausfällt. Man löst daher 10 g Phosphat in Salpetersäur: verdünnt auf 500 ccm und dampft 50 ccm der filtrirten Lösung (= 1: Substanz) im Becherglase auf die Hälfte ein. Zu der heissen Flüssi: keit setzt man 10 ccm verdünnte Schwefelsäure (2 ccm concentrirt: Säure und 8 ccm Wasser), rührt um, fügt 150 ccm Alkohol hinzu u: lässt mindestens drei Stunden stehen. Das Calciumsulfat wird m: Hülfe der Saugpumpe abfiltrirt und mit Alkohol so lange ausgewasche: bis etwa 10 Tropfen des Filtrats nach dem Verdünnen mit dem gleiche: Volumen Wasser durch Methylorange nicht mehr geröthet werden: Danach bringt man den Niederschlag noch feucht vom Filter in ei: Platinschale, legt das Filter darauf, brennt den Spiritus weg und glüh: bei mässiger Flamme bis zum constanten Gewicht. Die Reduction de: Calciumsulfats durch die Kohle des mit dem Niederschlage zusamm: veraschten Filters verursacht einen so geringen Fehler (0,0008 g durch: schnittlicher Verlust auf 0,1 g $CaSO_4$), dass man in den meisten Fälle: die Calcination in dieser abgekürzten Form vornehmen kann. Auc: geschieht die Wasseraufnahme durch das Calciumsulfat so langsam: dass das Wägen in offener Platinschale gestattet ist. In der vom Kalk befreiten Lösung verjagt man den Alkohol durch Erwärmen und fäll: die Phosphate von Eisen und Aluminium durch Ammoniak aus. Ein Ueberschuss des letzteren schadet nicht und braucht auch nicht fortgekocht zu werden, weil man bei dieser Methode auf Magnesia keine Rücksicht zu nehmen braucht; die vollständige Ausfällung der Thonerde wird durch den Ammoniaküberschuss nicht beeinträchtigt weil Ammoniumsalze in grosser Menge vorhanden sind (vergl. Bd. I. S. 560). Man filtrirt also sofort nach der Fällung, wodurch das langwierige Kochen der den Niederschlag enthaltenden Flüssigkeit, sowie eine Ueberführung von Kieselsäure aus den Glaswandungen in den

---

[1]) Chem.-Ztg. 14, 269 (1890). — [2]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891 S. 3. — [3]) Ibid. S. 357.

Niederschlag vermieden wird. Man bringt den Niederschlag, ohne das Glas nachzuspülen, auf ein schnell filtrirendes Filter (10 bis 12 cm Durchmesser), lässt die Lösung möglichst abtropfen und wäscht nicht aus, da die ganze Operation ja nur den Zweck hat, die grösste Menge Phosphorsäure zu entfernen. Zur Lösung des Niederschlages dient nun nach Stutzer die Molybdänlösung (Bd. I, S. 813); 50 ccm derselben genügen nach Vogel zur Behandlung des Phosphatniederschlages, welcher aus den 0,4 g Substanz (vergl. Bd. I, S. 809) erhalten wird, selbst wenn letztere etwa 18 Proc. Eisenoxyd (Thonerde, Magnesia) enthält. Stutzer wendet erheblich mehr Molybdänlösung an, deren Ueberschuss aber beim nachherigen Neutralisiren nur unbequem ist.

Die 50 ccm Molybdänlösung bringt man in einen Messcylinder, welcher 100 ccm fasst, und giesst, nachdem man das Becherglas mit den noch darin befindlichen Phosphatresten unter den Trichter gestellt hat, 30 ccm auf den Niederschlag im Trichter. Die Lösung des Niederschlages ist vollständig und die Flüssigkeit abgelaufen, ehe der gelbe Phosphormolybdänniederschlag Zeit hat, sich zu bilden. Mit dem im Messcylinder gebliebenen, mit Wasser auf 100 ccm verdünnten Reste der Molybdänlösung wird das Filter ausgewaschen, wobei man eine auf dem Filter etwa vorhandene geringe Menge des gelben Niederschlages nicht berücksichtigt. Nachdem der gelbe Niederschlag im Becherglase sich in der Wärme gänzlich abgeschieden hat, filtrirt man ab und wäscht denselben, ohne ihn quantitativ aufs Filter zu bringen, mit ammoniumnitrathaltigem Wasser aus.

Das Filtrat, welches nun Eisen und Thonerde (Magnesia) frei von Phosphorsäure enthält, wird zum Sieden erhitzt und mit Ammoniak bis zum vollständigen Ausfällen des rothen Eisenoxyd-Thonerdeniederschlages versetzt. Hierbei scheidet sich auch weisse Molybdänsäure aus, welche aber durch einen ferneren Zusatz von etwa 10 ccm concentrirtem Ammoniak und nochmaligem Aufkochen in Lösung geht. Der Ammoniaküberschuss schadet der vollständigen Abscheidung der Thonerde nicht, weil genügend Ammoniumsalze zugegen sind (s. oben). Der Niederschlag enthält nach dem Glühen die Oxyde des Eisens und Aluminiums frei von Phosphorsäure und Molybdänsäure. Nur wenn es sich um grosse Mengen von Eisen und Thonerde handelt, muss der Niederschlag, um frei von Molybdänsäure erhalten zu werden, nochmals in Salzsäure gelöst und mit Ammoniak gefällt werden. In diesem Falle muss man, wenn nöthig, auch die zum Lösen des Phosphatniederschlages dienende Menge Molybdänlösung entsprechend vermehren.

Handelt es sich auch um die Bestimmung der Magnesia, so verfährt man nach Vogel[1]) in der Weise, dass man nach Abscheidung des Kalkes (nach S. 582) den durch einen starken Ueberschuss von

---

[1]) Chem.-Ztg. 15, 498 (1891).

Ammoniak in der Siedehitze erhaltenen Niederschlag von Eisen- und Aluminiumphosphat bis zum nächsten Tage stehen lässt, wonach sämmtliche Magnesia als Ammonium-Magnesiumphosphat ebenfalls ausgefällt ist. Man löst den Niederschlag in Molybdänlösung, lässt zur Abscheidung des gelben Niederschlages stehen (s. oben), filtrirt ab und scheidet im Filtrate Eisen- und Aluminiumhydroxyd durch Ammoniak aus (S. 583). Die filtrirte Flüssigkeit versetzt man mit Natriumphosphat, lässt, wenn es sich um geringe Mengen Magnesia handelt, bis zum nächsten Tage stehen und bestimmt die Magnesia als Pyrophosphat.

Bestimmung von Alkalien neben Phosphorsäure.

Die Trennung kann, wie die der alkalischen Erden, durch Eisenchlorid und Ammoniumacetat bewirkt werden (S. 579). In dem Filtrate befinden sich die Alkalien, welche nach dem Verdampfen der Lösung unter Zusatz von Salzsäure und dem Verjagen der Ammoniumsalze als Chloride zurückbleiben. Ist die gleichzeitige Bestimmung der Phosphorsäure beabsichtigt, so setzt man, wie S. 577 beschrieben, eine bekannte Menge von Eisenchlorid hinzu und erhält alsdann die Phosphorsäure als Differenz zwischen dem Gesammtgewichte des geglühten Eisenniederschlages und der darin enthaltenen bekannten Menge Eisenoxyd. Die Zinnmethode (S. 578) ist ebenfalls anwendbar.

Zur Trennung der Phosphorsäure von Eisen in Aschen.

Die Löslichkeit des Eisenphosphats in Salzsäure nimmt erheblich ab, wenn dasselbe geglüht wird, und zwar bleibt um so mehr Phosphat ungelöst, je höher die Temperatur beim Glühen war. Dieser Umstand verdient Beachtung bei der Phosphorsäurebestimmung in Aschen, namentlich bei solchen von Steinkohlen und Koks, wenn letztere im Hochofen zur Darstellung von möglichst phosphorsäurefreiem Eisen benutzt werden sollen. Da nämlich alle Phosphorsäure, welche mit dem Brennmaterial in den Reductionsprocess eintritt, in Form von Phosphor in das Eisen übergeht, so ist eine möglichst genaue Phosphorbestimmung in der Asche des Brennmaterials erforderlich. Nach den Versuchen von L. Campredon[1]) gelingt es nicht, alle Phosphorsäure in Lösung zu bringen, selbst wenn man die fein gepulverte Asche 15 bis 20 Stunden lang mit überschüssiger concentrirter Salzsäure bei 80 bis 100° digerirt. Eine vollständige Aufschliessung der Asche wird indess durch 10 bis 15 Minuten langes Schmelzen mit etwa der fünffachen Menge eines Gemisches von gleichen Theilen Kalium- und Natriumcarbonat im Platintiegel erreicht. Nachdem man die Lösung der Schmelze mit Salzsäure zur Trockne verdampft und die Salzsäure

---

[1]) Compt. rend. 123, 1000 (1896).

durch Abdampfen mit Salpetersäure verjagt hat, fällt man im Filtrate von der Kieselsäure oder in einem aliquoten Theile desselben die Phosphorsäure mit Molybdänlösung.

Die elektrolytische Trennung der Phosphorsäure von den Metallen ist von Vortheil, wenn das Metall aus mineralsaurer Lösung abgeschieden werden kann, wie z. B. Kupfer, oder aus ammoniakalischer Lösung, wie Nickel und Kobalt, oder auch aus Schwefelnatriumlösung, wie Antimon, oder aus Schwefelammoniumlösung, wie Zinn (siehe bei den einzelnen Metallen Bd. I.). Die elektrolytischen Metallabscheidungen in Oxalatlösung eignen sich nicht zur Bestimmung der Phosphorsäure, weil die grossen Mengen von Oxalat in der vom Metall befreiten Lösung sowohl die Abscheidung mit Magnesialösung wie mit Molybdänlösung stören.

Gewichtsanalytische Bestimmung der Pyrophosphorsäure.

Berthelot und G. André [1]) fällen die Pyrophosphorsäure mit einer Mischung von Chlormagnesium, Salmiak und Ammoniumacetat in Gegenwart eines bedeutenden Ueberschusses von Essigsäure; man digerirt drei bis vier Stunden auf kochendem Wasserbade. Unter diesen Bedingungen wird Magnesiumpyrophosphat gefällt, während normales Phosphat gelöst bleibt. Die Zusammensetzung des Niederschlages ist indess keine constante, indem derselbe wohl alle Phosphorsäure, aber, infolge der Gegenwart von Essigsäure, wechselnde Mengen von Magnesia enthält [2]). Man löst ihn daher in verdünnter Salpetersäure, erhitzt eine Stunde lang zum gelinden Sieden, um die Pyrophosphorsäure in die Orthosäure umzuwandeln, und fällt letztere nach dem Uebersättigen mit Ammoniak in gewöhnlicher Weise.

Enthielt die ursprüngliche Lösung neben Pyro- auch Orthophosphorsäure, so filtrirt man den in essigsaurer Lösung gefällten Niederschlag ab, concentrirt das Filtrat durch Eindampfen und fällt die Orthophosphorsäure wie gewöhnlich.

Maassanalytische Bestimmung der Pyrophosphorsäure.

Wenn es nur auf die Bestimmung der Gesammtpyrophosphorsäure in einem Pyrophosphat ankommt, so wandelt man das Salz einfach in Orthophosphat um (S. 562) und bestimmt die Orthophosphorsäure, aus welcher sich die Pyrophosphorsäure berechnen lässt. Da die Pyrophosphate aber als normale und saure Salze vorkommen, z. B. $Na_4P_2O_7$ und $Na_2H_2P_2O_7$, so kann die Bestimmung dieser beiden Salze neben einander in Lösung von Interesse sein, und in diesem Falle kann

[1]) Compt. rend. 123, 773 (1896). — [2]) Ibid. 124, 261 (1897).

das Verhalten der Lösungen gegen Indicatoren zur Titration benutzt werden [1]).

Das saure Natriumpyrophosphat ($Na_2H_2P_2O_7 + 6H_2O$) reagirt gegen Methylorange neutral; lässt man daher zu einer Lösung von normalem Natriumpyrophosphat ($Na_4P_2O_7 + 10H_2O$) nach Zusatz des Indicators Säure hinzufliessen, so tritt die Rothfärbung erst ein, nachdem alles normale Pyrophosphat in das saure übergeführt ist, gemäss der Gleichung:

$$Na_4P_2O_7 + 2HCl = Na_2H_2P_2O_7 + 2NaCl.$$

2 Mol. HCl entsprechen hiernach 1 Mol. $Na_4P_2O_7$, und somit zeigt 1 ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure 0,0132 g $Na_4P_2O_7$ an (H = 1). Man findet also auf diese Weise den Gehalt von normalem Pyrophosphat neben etwa schon vorhandenem saurem Salz.

Wollte man nun eine so hergestellte Lösung, welche nur saures Pyrophosphat enthält, durch Titriren mit Alkali in eine Lösung von normalem Pyrophosphat umwandeln und unter Zusatz von Phenolphtaleïn bis zur Rothfärbung titriren, so würde man zu wenig Alkali verbrauchen, weil das normale Natriumpyrophosphat gegen Phenolphtaleïn alkalisch reagirt und somit die Rothfärbung eintreten würde, ehe alles saure Salz in das normale umgewandelt ist.

Wendet man jedoch zur Titrirung Kalkwasser anstatt Alkalilauge an, und fügt man vorher Chlorcalcium zur Lösung des sauren Pyrophosphats, so sind die Bedingungen zur Bildung von unlöslichem normalem Calciumpyrophosphat gegeben, welches sich in dem Maasse ausscheidet, wie man Kalkwasser zulaufen lässt, so dass nun erst alkalische Reaction (Rothfärbung des Phenolphtaleïns) eintreten kann, wenn alle Pyrophosphorsäure abgeschieden und etwas freies Calciumhydroxyd in Lösung ist. Die Reaction verläuft nach dem Schema:

$$\underset{220,46}{Na_2H_2P_2O_7} + CaCl_2 + \underset{73,46}{Ca(OH)_2} = Ca_2P_2O_7 + 2NaCl + 2H_2O.$$

Beim Zusatz von neutralem Chlorcalcium zu einer Lösung des sauren Natriumpyrophosphats entsteht keine Fällung (neutrales Pyrophosphat wird gefällt).

Demnach gestaltet sich die Titration in der Weise, dass man eine Lösung von neutralem und saurem Pyrophosphat zunächst unter Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$-Salzsäure bis auf Roth titrirt und aus der verbrauchten Säure wie oben das normale Pyrophosphat berechnet. Darauf fügt man zu der jetzt nur saures Pyrophosphat enthaltenden Lösung einen Ueberschuss von neutraler Chlorcalciumlösung, etwas Phenolphtaleïn und titrirt mit Kalkwasser wieder bis zur Rothfärbung.

[1]) G. v. Knorre, Zeitschr. f. angew. Chem. 1892, S. 639.

Aus dem verbrauchten Volumen Kalkwasser berechnet man die Gesammtmenge von saurem Natriumpyrophosphat. Durch Einstellen des Kalkwassers auf die $\frac{n}{10}$-Salzsäure stellt man das Verhältniss 1 ccm Kalkwasser $= a$ ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure fest. Man hat alsdann das Verhältniss:

$$\begin{array}{ccccc} Ca(OH)_2 & & 2.HCl & & Na_2H_2P_2O_7, \\ 73,46 & : & 2.36,18 & : & 220,46 \end{array}$$

oder auf Cubikcentimeter $\frac{n}{10}$-Salzsäure bezogen

$$\begin{array}{ccccc} 1\ \text{ccm} & : & 2\ \text{ccm} & : & 0,022046\ \text{g} \\ 1\ \text{ccm} & : & a\ \text{ccm} & : & \frac{0,022046}{2}\,a\ \text{g}, \end{array}$$

d. h. wenn 1 ccm Kalkwasser a ccm $\frac{n}{10}$-Salzsäure entspricht, so zeigt jeder Cubikcentimeter Kalkwasser 0,01102 a g $Na_2H_2P_2O_7$ an.

Nachweis von Pyrophosphat neben Metaphosphat.

Hierzu dient nach v. Knorre (loc. cit.) das Verhalten gegen Zinklösungen. Versetzt man eine Lösung des glasigen amorphen Natriummetaphosphats, welches man erhält, indem man Phosphorsalz erhitzt und die geschmolzene Masse langsam erkalten lässt, in der Kälte mit überschüssiger Lösung von Zinksulfat, so bleibt die Flüssigkeit vollkommen klar. Fügt man aber eine Lösung von neutralem oder saurem Natriumpyrophosphat hinzu, so entsteht sofort ein Niederschlag von Zinkpyrophosphat, $Zn_2P_2O_7$, unlöslich in Essigsäure [1]. Zinkorthophosphat, $Zn_3(PO_4)_2$, ist in Essigsäure leicht löslich. Es lassen sich also durch Zinksulfat oder besser noch durch Zinkacetat (oder Zinksulfat + Natriumacetat) selbst kleine Mengen von Pyrophosphat neben Metaphosphat nachweisen. So findet man z. B., dass eine Lösung des glasigen Natriummetaphosphats beim Aufbewahren schon nach einigen Tagen Pyrophosphat enthält. Die Lösung der Metaphosphorsäure selbst wandelt sich bekanntlich ohne Zwischenbildung von Pyrophosphorsäure in Orthophosphorsäure um.

Obschon die Ausfällung von Pyrophosphat durch Zinkacetat quantitativ ist, lässt sich eine quantitative Trennung von Metaphosphat nicht erreichen, weil ein Theil des letzteren mitfällt.

[1] v. Knorre, Zeitschr. f. anorg. Chem. 24, 389, 395 (1900).

Bor.

Qualitativer Nachweis.

Die krystallisirte Borsäure, H_3BO_3, geht beim Erhitzen auf 100° unter Wasserverlust in Metaborsäure, HBO_2, bei 140° in Tetraborsäure, $H_2B_4O_7$, und bei höherem Erhitzen in Bortrioxyd, B_2O_3, über, welches eine glasartige, geschmolzene Masse bildet und sehr feuerbeständig ist. 100 Thle. Wasser von 20° lösen etwa 4 Thle., von 100° 34 Thle. krystallisirte Borsäure. Sie ist auch löslich in Alkohol. Beim Kochen der wässerigen oder alkoholischen Lösungen verflüchtigt sich ein grosser Theil Borsäure mit den Wasser- und Alkoholdämpfen. 100 ccm Aether lösen nur 0,08 g H_3BO_3. Die wässerige Lösung der reinen Borsäure reagirt nur schwach sauer; fügt man Glycerin oder Mannit hinzu, so tritt die Reaction stärker hervor (siehe die maassanalytische Bestimmung der Borsäure).

Von den Boraten, welche den verschiedenen, oben genannten Modificationen der Borsäure entsprechen, haben nur die Tetra- oder Pyroborate analytische Bedeutung. Die Borsäure wird immer im freien Zustande durch ihre Reaction auf Curcuma oder durch die Grünfärbung der Flamme erkannt. Taucht man gelbes Curcumapapier in eine wässerige Lösung von Borsäure oder in die schwach mit Salzsäure angesäuerte Lösung eines Borates, so färbt sich das Papier schwach, beim Trocknen in gelinder Wärme stark bräunlichroth; der Farbenübergang tritt am deutlichsten in dem Augenblicke, wo das Papier trocken wird, hervor. Eine Verwechselung mit Alkalien, welche Curcumapapier ebenfalls bräunen, kann nicht stattfinden, da die Borsäurereaction in Gegenwart freier Salzsäure auftritt. Concentrirte Salzsäure muss jedoch vermieden werden, da diese allein das Curcumapapier beim Trocknen dunkel färbt. Natriumacetatlösung bräunt Curcumapapier beim Trocknen schwach, bei Gegenwart von Salzsäure nicht. Befeuchtet man das durch Borsäure gebräunte Curcumapapier mit Kalilauge, so geht die Färbung in ein fast schwarzes Blaugrün über, wird aber durch Salzsäure wieder hervorgerufen. Die Curcumareaction wird gestört oder verhindert durch Chlorat, Chromat, Jodid und Nitrit, welche daher vor der Prüfung auf Borsäure zu entfernen sind. Chlorate zerstört man durch Glühen der Substanz; Chromsäure reducirt man durch schweflige

Säure und fällt das Chromoxyd durch Ammoniak aus, Jod wird durch Versetzen mit Silbernitratlösung gefällt; Nitrite kann man in der angesäuerten Lösung durch Bromwasser oxydiren, muss aber das Brom vor Ausführung der Reaction verjagen.

Eisenchlorid, sowie eine salzsaure Lösung von Ammoniummolybdat oder von Zirconerde ertheilen dem Curcumapapier namentlich nach dem Trocknen ebenfalls braunrothe Farbe; doch sind diese Substanzen vor der Prüfung auf Borsäure leicht zu entfernen. In allen Fällen ist es rathsam, zur Controle eine Reaction mit einem reinen Borat anzustellen und die Bestätigung durch Befeuchten mit Kalilauge nicht zu unterlassen. Die Curcumareaction ist sehr empfindlich, da sie noch 0.0001 g B_2O_3 in 1 ccm Flüssigkeit anzeigt.

Die Flammenreaction kann auf verschiedene Weise angestellt werden. Lässt sich die Substanz in Form einer Perle an den Platindraht bringen, so befeuchtet man die geschmolzene Perle mit concentrirter Schwefelsäure und hält sie an den unteren Rand der nicht leuchtenden Bunsenflamme. Die Borsäure ist so leicht flüchtig, dass die Grünfärbung der Flamme deutlich auftritt, ehe andere, die Flamme färbende Substanzen (Natrium etc.) verflüchtigt werden.

Um noch Spuren von Borsäure sicher zu erkennen, mengt man die fein gepulverte Substanz mit 4 Thln. saurem Kaliumsulfat und 1 Thl. (borsäurefreiem) Flussspath, und bringt das Gemisch mit einem Tropfen Wasser befeuchtet am Platindraht in die Bunsenflamme. Das beim Schmelzen der Masse entweichende Fluorbor, BF_3, färbt die Flamme auf einige Augenblicke grün.

Die Färbung der Alkoholflamme erzeugt man am besten auf die Weise, dass man die freie Borsäure oder das mit concentrirter Schwefelsäure gemischte Borat in einem Porzellanschälchen mit Alkohol übergiesst, umrührt, den angezündeten Alkohol kurze Zeit brennen lässt, die Flamme ausbläst und von neuem anzündet, wobei alsdann Spuren von Borsäure an der grün gesäumten Flamme erkannt werden. Kupfersalze müssen vorher durch Schwefelwasserstoff entfernt werden; auch Chloride dürfen nicht zugegen sein, weil Chloräthyl die Flamme blaugrün färbt. Die Färbung wird ferner verhindert durch Phosphorsäure und Weinsäure.

Die Flammenfärbung beruht auf der Dissociation des gebildeten Borsäure-Aethyläthers, welcher bei 120° siedet. Th. Rosenbladt[1]) hat den Aethylalkohol durch Methylalkohol ersetzt, welcher mit der Borsäure den schon bei 65° siedenden Borsäure-Methyläther bildet, und führt die Reaction in dem in Bd. I, S. 602 u. 603 beschriebenen Apparate aus. Man mischt die Substanz mit etwas concentrirter Schwefelsäure, fügt nach dem Erkalten allmählich etwas Methylalkohol hinzu und verfährt im übrigen, wie a. a. O. beschrieben, jedoch ohne

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 18 (1887).

die Mischung zu erhitzen. Diese Methode ermöglicht es, Borsäure in Gegenwart anderer Substanzen, welche ebenfalls der Flamme eine grüne Färbung ertheilen, mit Sicherheit nachzuweisen.

Die Fällungsreactionen der Borate haben wenig charakteristische Merkmale. Chlorbaryum fällt mässig verdünnte, Chlorcalcium dagegen nur concentrirte neutrale Lösungen der Alkaliborate. Die weissen, amorphen Niederschläge von Baryum- bezw. Calciummetaborat, $Ca(BO_2)_2$ und $Ba(BO_2)_2$, sind in Chlorammonium und im Ueberschusse der Fällungsmittel löslich.

Silbernitrat giebt einen weissen, flockigen Niederschlag von Silbermetaborat, $AgBO_2$, leicht löslich in Salpetersäure und in Ammoniak. In einer sehr verdünnten Boraxlösung entsteht ein brauner Niederschlag von Silberoxyd, da das Natriumtetraborat in sehr verdünnter wässeriger Lösung zum Theil eine hydrolytische Spaltung in Natriumhydroxyd und freie Borsäure erleidet (s. weiter unten, Titration).

Gewichtsanalytische Bestimmung der Borsäure.

Da die directen Borsäurebestimmungen sehr umständlich sind, so benutzt man häufig Differenzmethoden, wobei selbstverständlich alle Ungenauigkeiten der Analyse auf Rechnung der Borsäure kommen. Eine solche Methode kann daher nur in den Fällen befriedigende Resultate geben, wo relativ viel Borsäure zu bestimmen ist und wo die Analyse an und für sich nicht complicirt ist.

Die Magnesiumboratmethode von C. Marignac[1]) und C. Bodewig[2]) ist Bd. I, S. 610 in der von P. Jannasch verbesserten Form bis zu dem Punkte beschrieben, wo man den die sämmtliche Borsäure enthaltenden Niederschlag von Magnesiumborat und überschüssiger Magnesia geglüht hat. Man verfährt nun nach Jannasch in folgender Weise weiter.

Nachdem man den Niederschlag bis zur Gewichtsconstanz geglüht hat, untersucht man denselben zunächst auf einen Chlorgehalt. Da es nämlich vorkommen kann, dass nicht alles Magnesiumchlorid beim Glühen in Magnesiumoxyd umgewandelt wird, so muss man die im gewogenen Niederschlage etwa enthaltene Menge Magnesiumchlorid kennen, um sie später in Rechnung ziehen zu können. Man entnimmt dem gewogenen Niederschlage daher eine kleine Menge, höchstens 0,05 g, deren genaues Gewicht man durch Zurückwägen der Hauptmenge ermittelt. Diese Probe wird durch längeres Stehenlassen mit starker Salpetersäure in Lösung gebracht und die verdünnte und filtrirte Lösung mit Silbernitrat versetzt. Entsteht hierbei nur eine opalisirende Trübung, so kann der Chlorgehalt vernachlässigt werden; bildet sich dagegen ein Niederschlag, so muss dessen Gewicht be-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 405 (1862). — [2]) Groth's Zeitschr. f. Krystallogr. 8, 211 (1884) und Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 143 (1884).

stimmt und der Chlorgehalt auf den gesammten Magnesianiederschlag berechnet werden.

Die im Platintiegel verbliebene Hauptmenge von Magnesiumborat wird nun in eine Platinschale übergeführt und die Borsäure durch drei- bis viermaliges Erhitzen mit Salzsäure-Methyläther (siehe Aufschliessung der Silicate durch Borsäureanhydrid) vollständig verjagt. In der durch Umrühren krümelig gewordenen Masse von Magnesiumchlorid wird der Magnesiumgehalt bestimmt. Dieselbe kann aber noch etwas Kieselsäure und Platin enthalten. Man trocknet sie bei 108°, durchfeuchtet mit starker Salzsäure, verdünnt und erwärmt eine viertel Stunde auf dem Wasserbade. Danach wird filtrirt, der unlösliche Rückstand ($SiO_2 + Pt$) gewogen und das Gewicht auf den Gesammtniederschlag berechnet. In dem salzsauren Filtrate bestimmt man schliesslich auf gewöhnliche Weise den Gehalt an Magnesiumoxyd in Form von Magnesiumpyrophosphat, ebenfalls auf den Gesammtniederschlag berechnet.

Von dem ursprünglichen Gewichte des geglühten Magnesiumboratniederschlages sind also abzuziehen: 1) die aus dem gefundenen Chlorgehalt berechnete Menge Magnesiumchlorid; 2) das Gewicht von Kieselsäure plus Platin; 3) das Gewicht des Magnesiumoxyds. Der Rest giebt den Gehalt an Bortrioxyd, B_2O_3, an.

Bemerkungen. Wenn die zu analysirende Substanz neben Borsäure nur Alkalien oder Magnesia enthält, so vereinfacht sich das Verfahren natürlich. Man verdampft in diesem Falle die sauer oder alkalisch reagirende Lösung ohne weiteres auf Zusatz von Salmiak, Chlormagnesium und Ammoniak (nach Bd. I, S. 610). Die etwaige Bestimmung von Chlor und von Platin muss indess immer ausgeführt werden. Das Platin stammt aus der Schale, in welcher man die Chlormagnesium enthaltende Mischung geglüht hat.

Nach Marignac bestimmte man die Magnesia in dem geglühten und in Salzsäure gelösten Niederschlage von Magnesiumborat. Da hierbei das Ammonium-Magnesiumphosphat etwas Borsäure mitreissen kann, so ist die vorherige Verflüchtigung der letzteren nach Jannasch eine wichtige Verbesserung der Methode.

Wird die vollständige Analyse einer durch Salzsäure zersetzbaren, borsäurehaltigen Substanz, z. B. des Datoliths, ausgeführt, so kann man, nachdem die Probe mit Salzsäure zur Trockne verdampft wurde (eine Operation, die bei Silicaten, also auch bei Datolith, mehrmals zu wiederholen ist), den Trockenrückstand mit Salzsäure-Methyläther (s. vorhin) behandeln, bis die Borsäure verjagt ist; im Rückstande bestimmt man alsdann die gesammten Bestandtheile und erfährt den Borsäuregehalt aus der Differenz.

Die Methode, welche auf der Destillation der Borsäure als Borsäure-Methyläther und Fixirung derselben auf geglühtem und gewogenem Magnesium- oder Calciumoxyd beruht, wurde fast gleich-

zeitig von Th. Rosenbladt[1]) und F. A. Gooch[2]) veröffentlicht. Eine Modification der Methode von Thaddeeff, darin bestehend, dass das Destillat nicht über den genannten Oxyden, sondern in Kalilauge aufgefangen und die Borsäure als Kaliumborofluorid bestimmt wird, wurde Bd. I, S. 611 beschrieben. Letztere Operation ist jedoch, wie auch von anderer Seite hervorgehoben wurde, etwas umständlich. Ausserdem haben Gooch und L. C. Jones[3]) Bedenken dahin geäussert, dass die Fluorwasserstoffsäure des Handels kaum frei von Kieselsäure zu erhalten ist und dass, ihren Versuchen gemäss, beim Trockendampfen des die Borsäure enthaltenden Salzgemisches in Gegenwart der freien Flusssäure ein Theil der Borsäure sich verflüchtigt. Anderseits ist die ursprüngliche Ausführung der Methode sowohl nach Rosenbladt, welcher die Substanz mit Schwefelsäure und Methylalkohol destillirt und den Borsäure-Methyläther in Magnesiumoxyd absorbirt, als nach Gooch, welcher Salpetersäure oder Essigsäure zum Ansäuern und Calciumoxyd zur Absorption benutzt, nicht ohne Mängel. Gooch hatte dem Calciumoxyd den Vorzug gegeben, weil die Unlöslichkeit des Magnesiumoxyds die Absorption der Borsäure verzögert, das leichter lösliche Calciumoxyd dagegen die Borsäure fester binde. Dagegen hat das Calciumoxyd seine Nachtheile, welche darin bestehen, dass grössere Mengen desselben wegen seiner Hygroskopicität nach dem Glühen schwierig zu wägen sind. Wenn sich nun auch die Menge des vorzulegenden Kalkes möglichst dadurch vermindern lässt, dass man nach Gooch das Ansäuern der Substanz mit Salpetersäure vorsichtig auf Zusatz von etwas Phenolphtaleïn vornimmt, um die Menge von überdestillirender Salpetersäure möglichst gering zu machen, so sind doch immerhin 2 bis 3 g Calciumoxyd auf etwa 0,18 g B_2O_3 erforderlich.

Gooch und Jones (loc. cit.) haben deshalb den Kalk durch Natriumwolframat ersetzt. Diese Substanz hat die erforderlichen Eigenschaften, in Wasser löslich zu sein, nach dem Abdampfen und Erhitzen bis zum Schmelzen genau das ursprüngliche Gewicht zu zeigen und keine Feuchtigkeit aus der Luft anzuziehen. Um sicher zu sein, dass das Natriumwolframat keine Kohlensäure enthält, setzt man demselben beim Schmelzen vor der Tarirung etwas freie Wolframsäure zu. Fügt man zur Lösung eines so vorbereiteten Natriumwolframats Borsäure, verdampft und erhitzt zum Schmelzen, so wird letztere infolge Bildung von Natriumborowolframat festgehalten, und die Gewichtszunahme giebt die Menge des zugefügten Bortrioxyds an, wobei indess ein unbedeutender Verlust an letzterem stattfindet.

Unter Benutzung dieser Substanz gestaltet sich nun die Borsäurebestimmung nach Gooch wie folgt. Man stellt den in Fig. 100 abgebildeten Apparat zusammen, bestehend aus einem Paraffinbade und

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 18 (1887). — [2]) Chem. News 55, 7 (1887). — [3]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 417 (1899).

dem eigentlichen Destillirapparate. Das Destillirgefäss *a* wird aus einer 150 bis 200 ccm-Pipette hergestellt, deren S-förmig gebogenes Rohr wenigstens 7 mm weit sein muss, damit sich keine Wassersäulen darin bilden können. Der Liebig'sche Kühler, von einer Stativklemme getragen, trägt oben mittelst eines Gummistopfens das Gefäss *a* und unten den Erlenmeyer-Kolben als Vorlage, in dessen Stopfen ein Zweikugelrohr als hydraulischer Verschluss befestigt ist. Durch Verschieben des Kühlers in der Klemme kann das Gefäss *a* nach Bedürfniss in das Paraffinbad gesenkt oder aus demselben herausgehoben werden.

Fig. 100.

Die zu analysirende alkalische oder neutrale Lösung wird unter Zusatz von etwas Phenolphtaleïn mit Salpetersäure oder Essigsäure oder Schwefelsäure schwach sauer gemacht und in das Gefäss *a* gefüllt, welches darauf allmählich in das schon erhitzte Paraffinbad gesenkt wird. Die Vorlage enthält die wässerige Lösung einer vorher im Platintiegel geschmolzenen und genau gewogenen Menge von Natriumwolframat (4 bis 7 g auf etwa 0,15 g B_2O_3); das Zweikugelrohr enthält etwas Wasser. Die Vorlage wird während der Destillation in Eis abgekühlt. Man destillirt nun zunächst bis zur Trockne und erhitzt den Rückstand im Paraffinbade auf 130 bis 140°, um die letzte Spur Feuchtigkeit zu vertreiben, weil der Methylalkohol um so kräftiger wirkt, je weniger Wasser zugegen ist. Alsdann giebt man zu dem Rückstande sechsmal je 10 ccm Methylalkohol und destillirt jedes Mal bis zur Trockne. War mit Salpetersäure oder Schwefelsäure angesäuert worden, so ist es rathsam, zwischen der zweiten und dritten und zwischen der vierten und fünften Destillation 2 ccm Wasser hinzuzugeben, weil sonst das in Methylalkohol unlösliche Nitrat oder Sulfat die Borsäure der Einwirkung des Alkohols entziehen könnte. Bei Anwendung von Essigsäure ist der Zusatz von Wasser unnöthig, weil das Acetat im Alkohol löslich ist. Dagegen muss man in diesem Falle mit der vierten Zugabe von Methyl-

alkohol, sowie bei den nachfolgenden, einige Tropfen Essigsäure hinzufügen, um dem Rückstande die saure Reaction zu erhalten, weil das Acetat Neigung hat, alkalisch zu werden.

Da es zweckmässig ist, das Wolframat längere Zeit mit dem Destillat in Berührung zu lassen, so lässt man den Inhalt der Vorlage nach gutem Durchmischen eine halbe Stunde lang stehen, dampft die Lösung darauf in einer Platinschale stark ein, bringt sie in den Tiegel, in welchem das Wolframat ursprünglich abgewogen war, verdampft zur Trockne, erhitzt zum Schmelzen und wägt. Wenn mit Essigsäure destillirt wurde, so lässt man beim Schmelzen die Masse durch Umlegen des Tiegels sich auf die Wandung verbreiten, damit durch möglichste Berührung mit der Luft die durch Einwirkung des Acetats reducirte Wolframsäure wieder oxydirt wird; die Farbe der Schmelze muss nach dem Erkalten weiss sein.

Ein grosser Ueberschuss von Säure beim Ansäuern ist schädlich, besonders bei Anwendung von Schwefelsäure; denn wenn diese Säure mit dem Methylalkohol übergeht, was bei Gegenwart eines erheblichen Ueberschusses derselben thatsächlich bei 100° stattfindet, so wird wenigstens ein Theil der Säure hartnäckig vom Wolframat festgehalten, und der Borsäuregehalt wird zu hoch gefunden. Im übrigen erhält man mit Schwefelsäure die genauesten Resultate.

Wenn man prüfen will, ob der Destillationsrückstand frei ist von Borsäure, so ist bei Anwendung von Curcumapapier das S. 588 bezüglich der Anwesenheit von Nitrit oder Acetat Erwähnte zu berücksichtigen.

Die directe Bestimmung der Borsäure als Borfluorkalium nach A. Stromeyer[1]) ist in der von Thaddeeff angegebenen Ausführung in Bd. I, S. 613 beschrieben worden. Will man diese Methode benutzen, so giebt die Ueberführung der Borsäure in reine Kalilauge jedenfalls die besten Resultate.

Die Trennungen der Borsäure ergeben sich aus den vorhin beschriebenen Bestimmungsmethoden. Die Schmelz- und Destillationsmethoden Bd. I, S. 609 u. 610, Bd. II, S. 592 gestatten die Trennung von der Kieselsäure. Durch die Destillationsmethode nach Thaddeeff wird auch die Bestimmung neben Fluor ermöglicht.

Um das Fluor neben Bor zu bestimmen, macht man die Lösung, welche nur die Fluoride und Borate der Alkalien oder des Calciums enthalten darf, mit Natriumcarbonat alkalisch und versetzt mit einem grossen Ueberschuss von Calciumacetat (S. 424). Hierdurch wird Calciumfluorid gefällt, während das Calciumborat im Calciumacetat gelöst bleibt. Bei der ferneren Behandlung des Calciumfluorids mit Essigsäure wird die geringe Menge Calciumborat, welche mitgefällt wurde, wieder gelöst.

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 100, 82 (1856).

Maassanalytische Bestimmung der Borsäure.

Die freie Borsäure färbt blaue Lackmustinctur violett; sie verhält sich also ungefähr wie Kohlensäure. Da dieser Farbenton für eine Endreaction zu unbestimmt ist und die Borsäure sich nicht wie die Kohlensäure durch Kochen austreiben lässt, so ist Lackmus als Indicator nicht geeignet. Auf Methylorange wirkt freie Borsäure gar nicht ein; eine mit diesem Indicator versetzte schwach gelbe Lösung wird also durch Borsäure nicht geröthet. Man kann daher in der Lösung eines Alkaliborats auf Zusatz von Methylorange das Alkali mit einer Normalsäure titriren, da der Farbenumschlag nur durch die letztere hervorgebracht wird. Die Menge der Borsäure lässt sich aber nicht berechnen, wenn man nicht die Zusammensetzung des Borats kennt, also z. B. nicht weiss, ob ein Metaborat, $NaBO_2$, oder ein Tetraborat, $Na_2B_4O_7$, vorliegt.

Ein merkwürdiges Verhalten zeigt die Borsäure gegenüber dem Phenolphtaleïn. Versetzt man eine wässerige, etwas Phenolphtaleïn enthaltende Lösung von Borsäure mit Natronlauge, so wird die farblose Lösung schon nach geringem Alkalizusatz geröthet; die noch zum grössten Theil freie Borsäure wirkt also auf den Indicator nicht ein. Fügt man alsdann Glycerin hinzu, so wird die Lösung entfärbt [1]; die Eigenschaft der Borsäure als Säure tritt also in Gegenwart von Glycerin hervor. Hatte man nicht genügend Glycerin zugefügt, so tritt bei fortgesetztem Zugeben von Alkali wieder Rothfärbung ein, welche jedoch auf erneuten Zusatz von Glycerin verschwindet. In Gegenwart eines Ueberschusses von Glycerin lässt sich die Borsäure mit Alkali titriren, da die bleibende, auf Mehrzusatz von Glycerin nicht verschwindende Rothfärbung scharf eintritt, sobald alle Borsäure in das Metaborat, $NaBO_2$, umgewandelt ist.

G. Jörgensen, welcher diese Eigenschaft der Borsäure zu einer Titrirmethode benutzte, vermuthet, dass die Wirkung durch die Bildung eines glycerin-borsauren Salzes verursacht wird [2]. Nach R. T. Thomson [3] dagegen kann die Erscheinung auch in einer hydrolytischen Spaltung des Borats ihren Grund haben, wonach dieselbe so zu erklären wäre, dass das Borat in wässeriger Lösung in die schwache Borsäure und das starke Alkali gespalten wird, wobei dann die Wirkung des Alkalis auf den Indicator überwiegt, während ein grosser Zusatz von Glycerin die Spaltung verhindert.

M. Hönig und G. Spitz [4] haben die Methode weiter ausgebildet und zunächst festgestellt, dass die durch die Röthung des Phenol-

---

[1] L. Barthe, Journ. Pharm. et Chim. [5] 29, 163 (1894). — [2] Zeitschrift f. angew. Chem. 1897, S. 7. — [3] Journ. Soc. Chem. Ind. 12, 433 (1893). — [4] Zeitchrift f. angew. Chem. 1896, S. 549.

phtaleïns angezeigte Neutralisation wirklich der Bildung von $NaBO_2$ entspricht nach der Gleichung:

$$\underset{69,44}{B_2O_3} + \underset{2.39,76}{2\,NaOH} = 2\,NaBO_2 + H_2O,$$

wonach 1 ccm Normallauge 0,03472 g B_2O_3 entspricht.

Der Glycerinzusatz muss um so grösser sein, je grösser die Verdünnung ist. Die erforderliche Menge ergiebt sich aus dem Verlauf des Versuches selbst: man setzt von vornherein eine gewisse Menge Glycerin hinzu; ist dieselbe ungenügend, so tritt der Farbenübergang ins Roth allmählich ein, und die Färbung verschwindet auf erneuten Zusatz von Glycerin. Ist letzteres im Ueberschuss zugegen, so ist die Endreaction scharf.

Bestimmung des Alkalis und der Borsäure in Alkaliboraten. Man löst das Borat in einer solchen Menge Wasser, dass die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur nicht gesättigt ist (etwa 30 g Borax pro Liter), fügt zu einem aliquoten Theile der Lösung Methylorange und titrirt mit $\frac{n}{2}$-Salzsäure bis zur Rothfärbung (s. oben), woraus man den Alkaligehalt berechnet. Bei dieser Titration wird also das Alkali gesättigt, während die gesammte Borsäure frei wird, nach der Gleichung:

$$Na_2B_4O_7 + 2\,HCl = 2\,NaCl + 2\,B_2O_3 + H_2O.$$

Zur Titration der freien Borsäure fügt man zwei bis drei Tropfen Phenolphtaleïn und auf je 1,5 g Borat in der angegebenen Concentration (30 g Salz pro Liter) etwa 50 ccm Glycerin, wonach man mit $\frac{n}{2}$-Natronlauge bis zur Rothfärbung titrirt. Alsdann giebt man noch etwa 10 ccm Glycerin hinzu und beobachtet, ob die Färbung verschwindet, was in der Regel der Fall ist. Man lässt nun wieder Natronlauge hinzutropfen, bis Rothfärbung eintritt, setzt wieder 10 ccm Glycerin hinzu und wiederholt diese Procedur, bis scharfer Farbenumschlag eintritt, der auf erneuten Glycerinzusatz bleibt. Im Anschluss an die Zersetzung von vorhin verläuft diese Reaction nach der Gleichung:

$$2\,B_2O_3 + 4\,NaOH = 4\,NaBO_2 + 2\,H_2O.$$

Da mit halbnormaler Lauge titrirt wurde, so entspricht jeder Cubikcentimeter verbrauchter Lauge 0,01736 g B_2O_3 (vergl. die erste Gleichung oben) in dem titrirten Volumen Lösung.

Ist dem Borat Carbonat beigemengt und handelt es sich nicht um Bestimmung der Kohlensäure, so verfährt man zur Titration des Gesammtalkalis mit Methylorange wie vorhin. Danach verjagt man das Kohlendioxyd durch einige Minuten langes Kochen der Lösung bei aufgesetztem Rückflusskühler, spritzt letzteren ab und titrirt die freie Borsäure, wie vorhin beschrieben wurde.

Zur Bestimmung der Kohlensäure neben der Borsäure nimmt man die Zersetzung in dem mit Rückflusskühler versehenen Apparate vor, welcher im Artikel Kohlenstoff bei den Methoden zur Bestimmung der Kohlensäure beschrieben wird. Zu der im Zersetzungskolben befindlichen Substanz wird eine gemessene Menge $\frac{n}{2}$-Salzsäure im Ueberschuss hinzugefügt und das Kohlendioxyd durch Auskochen und mittelst eines Luftstromes in die Natronkalkröhren übergeführt. Nach dem Abkühlen und Ausspülen des Kühlers bestimmt man den Ueberschuss von Salzsäure durch Titration mit $\frac{n}{2}$-Natronlauge auf Zusatz von Methylorange. Hieraus ergiebt sich die zur Sättigung des Alkalis verbrauchte Säure und somit der Gesammtalkaligehalt, während die entfärbte Lösung bereit ist zur Titration der Borsäure mit $\frac{n}{2}$-Natronlauge auf Zusatz von Phenolphtaleïn und Glycerin.

Das zuletzt beschriebene Verfahren dient auch zur Analyse von in Wasser unlöslichen Boraten (Boronatrocalcit, Boracit, Pandermit etc.). Soll ein etwaiger Kohlensäuregehalt mitbestimmt werden, so benutzt man den vorhin erwähnten Zersetzungsapparat, wenn nicht, so genügt ein einfacher Kolben mit Rückflusskühler. Man zersetzt etwa 2 g Substanz mit einem gemessenen Ueberschuss von $\frac{n}{2}$-Salzsäure (etwa 50 ccm), bestimmt eventuell das Kohlendioxyd, neutralisirt die abgekühlte salzsaure Lösung auf Zusatz von Methylorange und bestimmt die Borsäure genau, wie oben beschrieben wurde. Aus der verbrauchten Säure und Lauge berechnet man die an die Borsäure gebundenen Basen und die Borsäure selbst.

Borsäurehaltige natürliche Silicate, Glas, Email etc. werden mit Kaliumnatriumcarbonat aufgeschlossen. Die wässerige Lösung der Schmelze wird mit so viel Ammoniumsalz versetzt, dass dessen Menge wenigstens der des Alkalicarbonats äquivalent ist, dann längere Zeit gekocht, wonach man die letzten Reste von gelöster Kieselsäure durch Erwärmen auf Zusatz von ammoniakalischer Zinkoxydlösung abscheidet (vergl. Bd. I, S. 609). Wenn sämmtliches Ammoniak verjagt ist, wird der Niederschlag mit heissem Wasser ausgewaschen, das gesammte Filtrat auf ein möglichst geringes Volumen eingedampft und in ein Kölbchen gespült. Nachdem man die Lösung auf Zusatz einiger Tropfen Methylorange und eines geringen Ueberschusses von $\frac{n}{2}$-Salzsäure 10 bis 15 Minuten lang gekocht hat, neutralisirt man den Ueberschuss von Salzsäure, nach erneutem Zusatz von Methylorange, genau mit Lauge und titrirt die freie Borsäure wie in den oben angeführten Fällen.

Bemerkungen. Es ist durchaus nöthig, dass die zum Titriren benutzte Natronlauge frei ist von Kohlensäure, weil sich sonst neben der in der ersten Gleichung S. 596 dargestellten Umsetzung noch die folgende vollzieht:

$$2\,B_2O_3 + Na_2CO_3 = Na_2B_4O_7 + CO_2.$$

Man wendet daher am besten eine Natronlauge an, welche einen geringen Zusatz von Baryumhydroxyd enthält. Man thut gut, das Glycerin auf Säure zu prüfen und, wenn dasselbe in der anzuwendenden Menge auf Zusatz von Phenolphtaleïn nicht durch einen Tropfen Lauge rosa gefärbt wird, die Acidität zu bestimmen und in Rechnung zu ziehen.

Silicium.

Qualitativer Nachweis.

Das Silicium kommt als solches nicht in der Natur vor, wohl aber in Hüttenproducten, wie den verschiedenen Eisensorten, Eisenlegirungen, Aluminium und in gewissen Legirungen des Kupfers. Die Analyse dieser Producte findet sich im ersten Bande ausführlich beschrieben, und S. 572 und 580 wurde auch angegeben, dass das Element in zwei Modificationen, einer durch Säuren oxydirbaren und einer nicht oxydirbaren, graphitähnlichen Form in Aluminiumbronzen vorkommen kann. Der Nachweis fällt bei diesen Analysen meist mit der quantitativen Bestimmung als Kieselsäure zusammen. Den Nachweis von gebundenem Silicium neben graphitischem siehe Bd. I, S. 572, 4). Silicium wird auch als solches technisch dargestellt.

In der Natur kommt das Element nur in der Form von Siliciumdioxyd sowohl in freiem als in gebundenem Zustande vor. Aus Siliciumdioxyd oder Kieselsäureanhydrid, SiO_2, bestehen z. B. die wasserfreien, krystallisirten bezw. krystallinischen Mineralien: Bergkrystall, Quarz, Amethyst; ferner die amorphen, wasserhaltigen: Opal, Hyalith etc., sowie die aus krystallisirter und amorpher Kieselsäure gemengten Mineralien Achat, Feuerstein, Chalcedon etc.

Zur Erkennung der Kieselsäure, sowohl der freien als der in Silicaten enthaltenen, dient gewöhnlich die Reaction in der Phosphorsalzperle. Bringt man freie Kieselsäure oder eine geringe Menge eines Silicates in die schmelzende Phosphorsalzperle, so bleibt die Kieselsäure ungelöst, während die übrigen Bestandtheile des Silicates sich auflösen.

Die aus diesem Verhalten auf die Natur einer Substanz zu ziehenden Schlüsse sind indess mit einiger Vorsicht zu machen, weil es Silicate giebt, die sich in der Phosphorsalzperle völlig auflösen, während anderseits einige kieselsäurefreien Mineralien ein den Silicaten ähnliches Verhalten zeigen. J. Hirschwald [1]) ist bei der Untersuchung dieser Verhältnisse zu nachstehenden Resultaten gelangt.

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [2] 41, 360 (1890).

1. Verhalten des Phosphorsalzes beim Schmelzen. Die klare Perle besteht aus Natriummetaphosphat, in welches das Phosphorsalz beim Erhitzen unter Abgabe von Wasser und Ammoniak umgewandelt wird. Erhitzt man die Perle längere Zeit mit dem heissesten Theile der Gebläseflamme, so erscheint das Glas schon in der Hitze nicht mehr ganz klar und nach dem Erkalten opalartig trübe, und weiter fortgesetztes Erhitzen verwandelt die Schmelze in eine nach dem Erkalten milchig weisse, stark krystallinische Masse mit rauher Oberfläche. Die Perle erleidet bei dieser Operation einen starken Verlust an Phosphorsäure, und die opalartige Trübung erklärt sich durch die Bildung von mikroskopischen Krystallen, welche in der durchsichtigen Grundmasse vertheilt sind, während nach dem Erhitzen bis zur milchweissen Farbe die ganze Oberfläche der Perle mit Krystallen bedeckt ist und Pyrophosphorsäure in der Masse nachgewiesen werden kann. Ein Opalisiren der Perle, welches für viele schwer lösliche Silicate als charakteristisch gilt, kann daher auch seinen Grund in den vorhin angeführten Veränderungen des Phosphats haben.

2. Die Löslichkeit der *Kieselsäure* im Phosphorsalzglase. Setzt man eine geringe Menge von fein geriebenem Bergkrystall zu einer grösseren Phosphorsalzperle und erhitzt längere Zeit vor der Löthrohrflamme bis zur hellen Rothgluth, so löst sich die Kieselsäure vollständig auf. Setzt man mehr Kieselsäure bis zur Sättigung hinzu, so rührt die alsdann eintretende Trübung zum grossen Theil von der unter 1. beschriebenen milchweissen Färbung des Phosphats selbst her. Nach Hirschwald's Versuchen ist die Löslichkeit der reinen Kieselsäure im Phosphorsalzglase nicht unerheblich.

3. Das Verhalten der *Silicate* im Phosphorsalzglase. Um ein Silicat mit Hülfe der Phosphorsalzperle zu erkennen, fügt man zu der Perle eine geringe Menge der Substanz in Form eines kleinen Splitters (nicht als Pulver) und erhitzt. Es sollen sich dabei die basischen Bestandtheile des Silicates auflösen und die Kieselsäure als eine durchsichtige, schwammige Masse in der Form des angewandten Stückes (Kieselskelett) zurückbleiben.

Die meisten Silicate verhalten sich nun in der angegebenen Weise; ist aber der Splitter klein, so wird er schliesslich völlig aufgelöst; das Charakteristische bei dem Versuche besteht darin, dass das Aussehen des Splitters nicht die geringste Aenderung erfährt, bis der letzte Rest gelöst ist oder bis der ungelöst bleibende Theil eine weitere Auflösung nicht mehr erfährt.

Ganz anders verhält sich ein Silicat, welches die vorhin erwähnte Reaction in der beschriebenen Weise giebt, wenn man es in Form eines feinen Pulvers zur Perle hinzufügt; das Pulver löst sich, in geringer Menge zugesetzt, zunächst auf, und fügt man mehr hinzu, als die Perle lösen kann, so sieht man den Rest der nunmehr sehr dünn und durchsichtig gewordenen Partikel sich in der noch weichen, vom Rande aus

erstarrenden Perle nach der Mitte zusammenziehen und so ein Agglomerat — Kieselflocke genannt — bilden.

Gewisse Silicate, z. B. Talk, blättern sich beim Einschmelzen sofort auf, und die Probe zertheilt sich in zahlreiche Flitter, die, ohne ihr Aussehen zu verändern, allmählich vollständig gelöst werden, während wieder andere unter starker Gasentwicklung schmelzen. Im allgemeinen lässt sich sagen, dass alle Silicate in mehr oder minder bedeutender Menge ohne jeden Rückstand im Phosphorsalzglase löslich sind, wenn die Probe in Form eines feinen Pulvers verwendet wird.

Schon Berzelius hatte mehrere Silicate untersucht, welche im Phosphorsalze ohne Rückstand löslich sind, unter anderen: Karpholith aus Böhmen, Staurolith vom St. Gotthardt, Beryll, Gehlenit von Monzoni, Glimmer von Nordamerika.

Hirschwald hat noch folgende Mineralien bezüglich dieses Verhaltens untersucht.

I. In Form eines feinen Pulvers sind langsam zu klarem Glase löslich:

a) Die wasserfreien Alkali-Thonerde-Silicate, z. B. Petalit, Orthoklas, Albit, Leucit, Nephelin.

b) Die thonerdefreien resp. thonerdearmen, wasserfreien Kalk-Magnesia-Silicate, z. B. Olivin, Kieselmangan, Hornblende und Augit.

c) Reines Thonerde-Silicat und Zirkon-Silicat, z. B. Andalusit, Zirkon.

II. In Form eines feinen Pulvers sind leicht zu klarem Glase löslich:

a) Die wasserfreien Kalk-Thonerde-Silicate, einschliesslich der analog constituirten Verbindungen, in denen die Thonerde durch Eisen-, Mangan- oder Chromoxyd, der Kalk durch Magnesia, Eisen- oder Manganoxydul vertreten ist, z. B. Anorthit, Kalkthongranat, Kalkeisengranat, Eisenthongranat, Chromgranat.

b) Wasserfreies Kalk-Silicat, Kalk-Silicat-Titanat und Thonerde-Beryll-Silicat, z. B. Wollastonit, Titanit, Beryll.

c) Wasserfreie Silicate mit grösserem Fluorgehalt, z. B. Chondrodit, Topas.

d) Silicate mit chemisch gebundenem Wasser, z. B. Axinit, Turmalin, Euklas, Epidot, Zoisit, Staurolith, Gehlenit, Lièvrit, Chlorit, Kaliglimmer, Magnesiaglimmer, Vesuvian.

III. Selbst als gröberes Pulver sind sehr leicht und in bedeutender Menge zu klarem Glase löslich:

a) Zeolithe, z. B. Natrolith, Chabasit, Skolezit, Analcim, Apophyllit, Desmin, Stilbit, Prehnit.

b) Silicate, welche Chlor oder Schwefelsäure enthalten, z. B. Eudialyt, Sodalith, Hauyn, Nosean.

Die Löslichkeit mancher Species hängt übrigens von dem Vor-
handensein gewisser Nebenbestandtheile ab, besonders hervorzuheben
aber ist, dass bei gleicher qualitativer Zusammensetzung die kiesel-
säurereicheren Verbindungen durchgehends leichter zersetzbar sind als
die kieselsäureärmeren. Es gilt dieses für die wasserfreien Silicate
sowohl, wie für die Zeolithe.

Aus dem Gesagten ergiebt sich für den qualitativen Nachweis der
Kieselsäure, dass untergeordnete Beimengungen derselben mittelst des
Phosphorsalzes nicht bestimmt werden können, da die Kieselsäure in
immerhin beträchtlicher Menge im Phosphorsalzglase löslich ist.

Dagegen werden Silicate in vielen Fällen auf die genannte Art zu
erkennen sein: 1) an der charakteristischen, löcherigen Ausnagung
der in Splitterform angewandten Probe, und 2) an der verhältniss-
mässigen Schwerlöslichkeit im Phosphorsalze im Vergleich zu den
meisten anderen Verbindungen. Eine maassgebende analytische
Bedeutung darf aber diesem Verhalten nicht zugeschrieben
werden, da eine Anzahl von Silicaten, selbst in Form gröberer
Splitter, sich im Phosphorsalzglase mit überraschender Leichtigkeit auf-
löst (Zeolithe) und anderseits manche kieselsäurefreie Mineralien ein
den Silicaten ähnliches Verhalten im Phosphorsalzglase zeigen, wie
z. B. Wavellit, Monazit, Apatit, Diaspor, Chrysoberyll, Spinell, Aeschynit,
Ytterspath etc.

Das Verhalten der Kieselsäure gegen Lösungs- und Fällungsmittel
ist für den qualitativen Nachweis ohne Bedeutung, ist aber wichtig,
weil jede qualitative und quantitative Analyse einer kieselsäurehaltigen
Substanz mit der Abscheidung der Kieselsäure in unlöslicher Form
beginnt.

In neutraler Lösung kommt die Kieselsäure in gewöhnlichem
Wasser und in Mineralwassern vor. In alkalischer Lösung erhält man
sie beim aufschliessenden Schmelzen von Silicaten mit Alkalicarbonat
und in saurer Lösung findet sie sich, wenn diese Schmelzen oder wenn
Silicate direct mit Salzsäure zersetzt werden, indem dabei der grösste
Theil der Kieselsäure abgeschieden wird, während ein Theil in Lösung
geht. Eine Alkalisilicatlösung wird durch jede Säure zersetzt, aber
das Verhalten der Kieselsäure ist sehr verschieden. Aus concentrirter
Lösung scheidet Salzsäure gallertartige Kieselsäure, SiH_2O_3 oder
SiH_4O_4, ab, welche aber zum Theil in Lösung bleibt; in verdünnten
Lösungen entsteht kein Niederschlag, jedoch bildet sich derselbe
häufig nach kurzer Zeit in gallertartiger Form. Auch die Menge der
auf einmal zugesetzten Säure ist von Einfluss auf die Abscheidung; so
bleiben auch ziemlich concentrirte Lösungen klar, wenn man einen
grossen Ueberschuss von Salzsäure auf einmal hinzufügt, während
tropfenweises Zusetzen die Bildung des gallertartigen Niederschlages
bewirkt. Versetzt man ein natürliches Silicat, welches durch Säuren
zersetzbar ist, mit überschüssiger Salzsäure und erwärmt, so scheidet

sich die Kieselsäure ebenfalls in gallertartigem, manchmal auch in pulverförmigem Zustande ab, aber auch hier bleibt ein Theil derselben in Lösung. In welcher Weise nun die Zersetzung verläuft, ist für die Analyse gleichgültig; in jedem Falle muss die gesammte Kieselsäure in die unlösliche Form gebracht werden, indem man die salzsaure Lösung, in welcher die Kieselsäure abgeschieden ist oder nicht, zur Trockne verdampft und den Rückstand noch längere Zeit bei einer zwischen 100 und 120° liegenden Temperatur erhitzt. Hierbei giebt die Kieselsäure Wasser ab und wird in verdünnter Salzsäure unlöslich, so dass man sie abfiltriren und auswaschen kann; beim nachherigen Glühen hinterbleibt Siliciumdioxyd, $Si O_2$.

Dass die vollständige Abscheidung der Kieselsäure für die quantitative Analyse unerlässlich ist, ist selbstredend. Aber auch für die qualitative Analyse ist dieselbe durchaus nöthig, weil die in der sauren Flüssigkeit gelöste Kieselsäure ausfällt, wenn die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium versetzt wird, wodurch der Gang der Analyse gestört würde.

Aus alkalischen Lösungen wird die Kieselsäure auch durch Erwärmen mit Chlorammonium sowie durch Ammoniumcarbonat abgeschieden, eine Reaction, welche zur Trennung der Kieselsäure vom Fluor dient (s. Bd. I, S. 609). Spuren von Kieselsäure, welche bei dieser Behandlung noch in Lösung bleiben, lassen sich durch Kochen mit einer ammoniakalischen Lösung von Zinkoxyd abscheiden, wobei Zinksilicat nebst Zinkhydroxyd ausfällt (s. Bd. I, S. 609, 615). Ammoniak löst gallertartige Kieselsäure ziemlich leicht; aber auch die durch Erhitzen bei höherer Temperatur in verdünnter Salzsäure unlöslich gewordene Kieselsäure wird von Ammoniak in geringer Menge gelöst (vergl. Bd. I, S. 227, 337).

Wie sich amorphe und krystallisirte Kieselsäure gegen Lösungen von Alkalihydroxyd und Alkalicarbonat verhalten, ist ausführlich in Bd. I, S. 592 ff. beschrieben worden.

Erhitzt man eine kieselsäurehaltige Substanz in gepulvertem Zustande mit der doppelten Menge von Kryolith- oder Flussspathpulver und etwa der sechsfachen Menge concentrirter Schwefelsäure im Platintiegel, so entweicht Fluorsilicium, welches daran zu erkennen ist, dass ein in die Dämpfe gehaltener, mit Wasser befeuchteter Glasstab sich mit einer weissen Haut von ausgeschiedener Kieselsäure überzieht: $3 Si F_4 + 4 H_2 O = Si(HO)_4 + 2 H_2 Si F_6$. Durch einen Versuch mit Schwefelsäure und dem Fluorid allein überzeugt man sich, dass letzteres frei ist von Kieselsäure.

Die Umwandlung der Kieselsäure oder des Siliciumdioxyds in flüchtiges Fluorsilicium wird auch dazu benutzt, um die Reinheit von abgeschiedener Kieselsäure zu erkennen; man erhitzt die Kieselsäure auf Zusatz von überschüssiger Fluorwasserstoffsäure im Platintiegel,

wobei, falls die Kieselsäure (und die Fluorwasserstoffsäure!) rein war, kein Rückstand bleibt.

Während bei dieser Behandlung mit Fluorwasserstoff die Kieselsäure entfernt und die Unreinigkeiten im Rückstande erhalten werden, benutzt man umgekehrt die Unlöslichkeit der Kieselsäure in schmelzendem Kaliumhydrosulfat, um die Unreinigkeiten zu entfernen und die Kieselsäure als Rückstand zu erhalten (s. Bd. I, S. 502).

Quantitative Bestimmung des Siliciums.

Die Bestimmung geschieht in allen Fällen durch Umwandlung der abgeschiedenen Kieselsäure in Siliciumdioxyd in der Glühhitze und Wägen des Rückstandes. Das Glühen muss über dem Gebläse vorgenommen werden, weil die schwach geglühte Verbindung Wasser anzieht, und muss mit der nöthigen Vorsicht geschehen, damit die entweichenden Wasserdämpfe und der Luftzug das äusserst feine Pulver nicht mitreissen. Es empfiehlt sich daher, anfangs über dem einfachen Brenner schwach zu erhitzen und die Temperatur nur allmählich zu steigern. In keinem Falle darf man versäumen, durch Erhitzen des gewogenen Rückstandes mit Flusssäure oder Fluorammonium sich von der Reinheit des Siliciumdioxyds zu überzeugen (s. oben).

Für die Abscheidung des Siliciums in Form von Kieselsäure, sowie der gebundenen Kieselsäure aus ihren Verbindungen sind im ersten Bande zahlreiche Beispiele gegeben worden, auf welche hier hingewiesen wird:

Die Bestimmung des Siliciums im Eisen oder Nickel durch Auflösen in Salzsäure, Salpetersäure oder Königswasser und Reinigung der Kieselsäure durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder mit Kaliumhydrosulfat siehe S. 228, 418, 420, 421, 422, 478, 4[illegible], 495, 499, 500, 502, 505. Dieselbe Bestimmung ohne Anwendung des Schmelzprocesses durch Auflösen des Eisens in Salpetersäure, Verdampfen der Lösung mit Schwefelsäure, Glühen und Waschen des Rückstandes, S. 502.

Ebendaselbst eine Schnellmethode durch directes Schmelzen der Eisenprobe mit Kaliumhydrosulfat.

Bei dem erstgenannten Verfahren kann man durch zweimaliges Abdampfen mit Säure die Kieselsäure in leichter, filtrirbarer Form erhalten; die schliessliche Reinigung durch Schmelzen mit Alkalicarbonat und Salpeter bezw. Verflüchtigung mit Flusssäure siehe S. 503. Auf derselben Seite siehe die Bestimmung des Siliciums im Ferrosilicium.

Bei der Bestimmung des Siliciums im Aluminium und dessen Legirungen (S. 572, 575, 576, 577, 578, 579, 580, 5[illegible], 585, 778) wurde erwähnt, dass das Silicium (ähnlich dem Kohlenstoff im Eisen) in einer gebundenen und einer graphitähnlichen Form

vorkommt, von welchen die erstere beim Lösen des Metalles in nicht oxydirenden Säuren in Form von Siliciumwasserstoff entweicht (S. 572), durch oxydirende Säuren aber zu Kieselsäure oxydirt wird, während die graphitische Form nicht durch Säuren, wohl aber durch Kochen mit Kalilauge oder durch Schmelzen mit Alkalicarbonat oxydirt wird (S. 574). Das gesammte Silicium wird durch Lösen in einem oxydirenden Säuregemische und Schmelzen des nach dem Auswaschen der Salze bleibenden Rückstandes mit Alkalicarbonat in Form von Kieselsäure erhalten (S. 575, 577, 583). Das graphitische Silicium erhält man, wenn man den wie vorhin beim Auswaschen der Salze erhaltenen Rückstand mit Flusssäure erhitzt, wobei die aus dem gebundenen Silicium stammende Kieselsäure sich verflüchtigt, während das graphitische Silicium zurückbleibt (S. 575, 583). Eine andere Behandlung siehe S. 578, 581.

Das gesammte Silicium kann auch durch Auflösen des Aluminiums in Kalilauge und Abdampfen der Lösung mit überschüssiger Salzsäure erhalten werden (S. 576, 582).

Das im Ferrochrom enthaltene Silicium wird entweder bei der Aufschliessung dieser Legirung im Chlorstrome in der Form von Siliciumchlorid verflüchtigt, welches sich in dem Wasser der Vorlagen in Salzsäure und Kieselsäure zersetzt (siehe Bd. I, S. 642), oder man oxydirt es durch Schmelzen der Legirung mit Natriumhydrosulfat zu Kieselsäure (Bd. I, S. 650).

Quantitative Bestimmung der Kieselsäure.

In den meisten Fällen hat die quantitative Analyse sich mit der Bestimmung der in Silicaten gebundenen Kieselsäure zu befassen, in vielen Fällen auch mit der Bestimmung freier Kieselsäure (Quarz) neben gebundener (Bd. I, S. 589), selten mit letzterer allein. Der wichtigste Punkt für die Bestimmung der Kieselsäure ist die Aufschliessung, d. h. die Art und Weise, in welcher das Silicat in Lösung zu bringen ist. Die Silicate, sowohl die natürlichen wie die Producte der Industrie, lassen sich in dieser Hinsicht in zwei Gruppen theilen: die einen werden durch Säuren, Salzsäure, Salpetersäure, Schwefelsäure, vollständig zersetzt, die anderen nicht oder nur theilweise, jedoch lässt sich diese Eintheilung nicht strenge durchführen.

Für die durch Säuren nicht angreifbaren Silicate giebt es verschiedene Aufschliessungsmethoden, von denen aber keine gestattet, etwa vorhandene freie Kieselsäure (Quarz) neben der gebundenen zu bestimmen. Bei den Silicaten der ersten Gruppe wird etwa vorhandene freie Kieselsäure, gewöhnlich Gangart genannt, bei der Zersetzung mit Säuren nicht angegriffen, so dass eine Trennung des Quarzes von der abgeschiedenen, amorphen Kieselsäure möglich ist, vergl. hierüber Bd. I, S. 592.

Das allgemeine Verfahren zur Zersetzung der durch Säur-
aufschliessbaren Silicate (Erze oder Mineralien, Bd. I, S.
729, 747) besteht darin, die möglichst fein gepulverte Substanz (
das Trocknen siehe weiter unten) mit Wasser zu einem dicken
anzurühren, wobei Verstäuben zu vermeiden ist, Chlorwasserstoffs
im Ueberschuss hinzuzufügen und auf dem Wasserbade so lange
erwärmen, bis die Zersetzung vollständig ist. Bei Substanzen, we
keine Gangart enthalten, ist das Ende der Zersetzung leicht dara
erkennen, dass man beim Umrühren mit dem Glasstabe kein Knirsc
mehr wahrnimmt. Tritt der bekannte knirschende Ton aber
nach längerem Erhitzen noch auf, so hat man keinen sicheren Anha
punkt für die vollständige Zersetzung, da die harten Körner
sowohl aus Quarz, als aus noch unzersetztem Silicat, als auch aus
gemengtem, durch Säure nicht zersetzbarem Silicat bestehen kön
Hierdurch braucht man jedoch die Analyse nicht zu verzögern, da
schliesslich erhaltene Kieselsäure immer auf Reinheit geprüft w
Nachdem man die Masse unter beständigem Umrühren auf dem Wass
bade bis zur Staubtrockne gebracht hat, erhitzt man sie im Luft
noch etwa eine Stunde lang auf ungefähr 110°, durchtränkt sie
dann mit concentrirter Salzsäure, lässt diese etwa 10 Minuten
einwirken, um Eisen und Thonerde wieder in lösliche Chloride um
wandeln, und verdünnt mit etwa 75 ccm Wasser, worauf eine halbstün
Digestion auf dem Wasserbade alles Lösliche in Lösung bringt.

Die Trennung der Lösung vom Rückstande und das Auswasc
mit heissem, anfangs angesäuertem Wasser geschieht am besten
lichst durch Decantation, weil die sehr fein vertheilte Kieselsäure
Poren des Filters verstopft.

Das Filtrat enthält gewöhnlich noch Spuren von Kieselsäure gel
Kommt es bei genauen Analysen auf deren Bestimmung an, so k
dies auf zweierlei Weise geschehen. Entweder verdampft man
Filtrat zur Trockne, befeuchtet mit concentrirter Salzsäure, verdam
erhitzt im Luftbade und verfährt überhaupt wie beim ersten Male,
die nun unlöslich gewordene Kieselsäure auf einem besonderen Fi
chen zu sammeln, oder aber man fährt in der Analyse des Filtra
fort und erhält alsdann die Kieselsäure beim Fällen mit Ammoniak
Eisen-Aluminiumniederschlage; nach dem Schmelzen desselben
Kaliumhydrosulfat und Auflösen der Schmelze in Wasser bleibt
Kieselsäure zurück und wird für sich bestimmt (Bd. I, S. 773). N
dem ersteren Verfahren bringt man die beiden die Kieselsäure
haltenden Filter zusammen in den Platintiegel und glüht, wägt
prüft die Kieselsäure auf Reinheit, wie S. 604 angegeben wurde. B
beim Erhitzen mit Flusssäure und Schwefelsäure ein Rückstand
wird dessen Menge nach dem Glühen bestimmt und von dem Gesam
gewicht abgezogen.

Die Bestimmung der Metalle im Filtrate geschieht nach den im ersten Bande angegebenen Methoden.

Bemerkungen. In den meisten Fällen genügt 1 g Substanz, um neben der Kieselsäure die meisten anderen Bestandtheile eines Silicats zu bestimmen. Anstatt Salzsäure wendet man Salpetersäure an, wenn die Substanz Blei oder Silber enthält. Auch bei Gegenwart von Zinn muss mit Salpetersäure zersetzt werden, wenn das Metall bestimmt werden soll (vergl. Bd. I, S. 184). Die Zersetzung kann in einer Porzellan- oder Platinschale vorgenommen werden; nur bei Silicaten, die beim Lösen Chlor entwickeln, muss die Anwendung von Platin vermieden werden. Zu den nach dem beschriebenen Verfahren zersetzbaren Silicaten gehört die grosse Familie der Zeolithe (wasserhaltigen Silicate)[1]).

Gewisse Hochofenschlacken, namentlich basische, langsam erkaltete, enthalten eine Verbindung von Thonerde und Magnesia (Spinell), welche weder durch Salzsäure noch durch schmelzende Alkalicarbonate (S. 608) zersetzt wird und somit zur Verunreinigung der Kieselsäure beiträgt. Solche Schlacken werden zur Bestimmung der Kieselsäure am besten mit Salzsäure und concentrirter Schwefelsäure zersetzt, indem man zuletzt bis zur Verflüchtigung der Schwefelsäure erhitzt, wodurch sowohl der Spinell zersetzt als die Kieselsäure entwässert und unlöslich gemacht wird. Man befeuchtet 0,5 g der fein gemahlenen Schlacke in einer Porzellanschale mit Wasser, mischt 10 ccm concentrirte Salzsäure hinzu und, sobald die Schlacke gelöst ist, 10 ccm Schwefelsäure (1 Vol. Säure + 1 Vol. Wasser). Die Schale wird mit einem Trichter bedeckt, dessen Rand oberhalb des Niveaus der Mischung aufruht, und auf dem Drahtnetze rasch erhitzt, bis Schwefelsäuredämpfe sich entwickeln. Alsdann fügt man 10 ccm Salzsäure hinzu, verdünnt mit viel Wasser und erhitzt die Lösung etwa eine Minute lang zum Sieden. Die abfiltrirte Kieselsäure wird zunächst fünfmal mit heisser Salzsäure (spec. Gewicht 1,10) und zuletzt fünfmal mit heissem Wasser ausgewaschen, getrocknet und geglüht. Diese Methode empfiehlt sich als technische Schnellmethode und liefert, wie

---

[1]) Einige dieser Mineralien sind: Allophan, Analcim, Apophyllit, Botryolith, Brewsterit, Cerit, Chabasit, Cronstedtit, Datolith, Desmin, Dioptas, Eudiolith, Gadolinit, Gehlenit, Hauyn, Helvin, Heulandit, Kieselwismuth, Kieselzinkerz, Leucit, Liëvrit, Meerschaum, Melinit, Mesotyp (Natrolith), Nephelin, Okenit, Olivin, Orthit, Pectolith, Skolezit, Stilbit, Thorit, Wernerit, Wollastonit. Von Industrieproducten gehören hierzu: Ultramarin, Eisenfrischschlacke, Kupfer- und Bleischlacken.

Einige Silicate, welche durch Salzsäure schwer oder nicht zersetzbar sind, erlangen diese Eigenschaft nach kürzerem oder längerem Schmelzen. Hierzu gehören: Allochroit, Almandin, Axinit, Epidot, Grossular, Kalkthongranat, Prehnit, Pyrop, Vesuvian. Man behandelt die im Platintiegel geschmolzene Masse, ohne sie erst zu pulvern, mit Wasser und Salzsäure bis zur vollständigen Zersetzung und verfährt dann nach S. 606 weiter.

die Prüfung des Rückstandes mit Flusssäure ergiebt, eine sehr reine Kieselsäure.

Zur Aufschliessung der durch Säuren nicht unmittelbar zersetzbaren Silicate[1]) giebt es mehrere Methoden. Die älteste, meist angewandte besteht im Schmelzen der Substanz mit Alkalicarbonat, wodurch lösliches Alkalisilicat entsteht (Bd. I, S. 589, 603 bis 616, 773). Die Schmelze enthält also die Kieselsäure in Form von Alkalisilicat und die Metalle in Form von Oxyden oder Carbonaten. Man mengt im Platintiegel etwa 1 g der fein gepulverten Substanz mit ungefähr der sechsfachen Menge reiner calcinirter Soda (s. unten), erhitzt zunächst schwach mit der einfachen Flamme und zuletzt über dem Gebläse so lange, bis kein Kohlendioxyd mehr entweicht und die Masse ruhig fliesst. Man giesst die flüssige Schmelze entweder in eine Platinschale aus oder verfährt, wie Bd. I, S. 604 beschrieben wurde, um sie an einem eingeschmolzenen Platindraht aus dem Tiegel herausheben zu können. Die Schmelze wird am besten in einer Platinschale mit heissem Wasser aufgeweicht, allmählich mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und unter Zerkleinern der sich bildenden Kieselsäureklumpen zur Trockne verdampft. Zuletzt erhitzt man, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, noch etwa eine halbe Stunde im Luftbade und verfährt weiter, wie S. 606 angegeben wurde. Es empfiehlt sich, das Filtrat zur Abscheidung der noch gelöst gebliebenen geringen Mengen Kieselsäure nochmals zu verdampfen; dennoch findet man in der Regel noch Spuren von Kieselsäure später bei dem Thonerdeniederschlage (vergl. S. 606).

C. Meineke[2]) macht darauf aufmerksam, dass das in Glasgefässen aufbewahrte Ammoniak stets Kieselsäure enthält und dass deshalb der Thonerdeniederschlag immer kieselsäurehaltig befunden würde. Besitzt man daher kein kieselsäurefreies Ammoniak, so muss die Abscheidung der Kieselsäure durch doppelte Verdampfung vor der Thonerdefällung bewirkt werden, und etwa beim Thonerdeniederschlage gefundene Kieselsäure darf in diesem Falle nicht in Rechnung gestellt werden.

Handelt es sich nur um Bestimmung der Kieselsäure, so kann man das Filtrat von der Hauptmenge derselben auch auf Zusatz von 20 ccm concentrirter Schwefelsäure eindampfen, bis sich starke weisse Nebel von Schwefelsäure entwickeln, wobei der Rest von Kieselsäure unlöslich wird. Man verdünnt mit Salzsäure und filtrirt die Kieselsäure ab. Bei

---

[1]) Hierzu gehören: Albit (Natronfeldspath), Andalusit, Asbest, Augit, Beryll, Bimsstein, Chlorit, Cyanit, Diallag, Dichroit, Euklas, Glimmer (Kalium-, Lithium-, Magnesium-), Granat, Karpholith, Labradorit, Mangankiesel, Oligoklas, Orthoklas (Kalifeldspath), Pechstein, Perlstein, Petalit, Pinit, Pistazit, Serpentin, Sillimanit, Speckstein, Talk, Topas, Turmalin. — [2]) Rep. d. anal. Chem. 7, 753 (1887).

der Bestimmung der Metalle in diesem Filtrate wäre die grosse Menge von Schwefelsäure störend.

Bemerkungen. Es versteht sich von selbst, dass die Aufschliessung mit Alkalicarbonat nicht zur Bestimmung der in einem Silicat enthaltenen Alkalien dienen kann; hierzu benutzt man eine der weiter unten angegebenen Methoden. Was das anzuwendende Carbonat betrifft, so ist das Haupterforderniss eine möglichste Reinheit. Immerhin ist, in anbetracht der schwierigen Bereitung eines chemisch reinen Natriumcarbonats, ein Präparat brauchbar, welches in 10 g nicht mehr als 0,001 g Unreinigkeiten (Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Kalk, Magnesia) enthält. Es würde unter diesen Umständen bei Anwendung von 1 g Substanz und 10 g Carbonat der Gesammtfehler der Analyse nur 0,1 Proc. betragen.

Die Aufschliessung mit Natriumcarbonat allein hat den Vorzug, dass dieses Salz immerhin leichter rein zu erhalten ist als Kaliumcarbonat, und dass Natriumsalze weniger von den Niederschlägen mitgerissen werden als Kaliumsalze. Ein Gemenge von 5 Thln. Natriumcarbonat und 7 Thln. Kaliumcarbonat leistet gute Dienste bei schwer aufschliessbaren Silicaten. Dieses Gemenge ist leichter schmelzbar als Natriumcarbonat allein. C. Holthof[1]) hat sich überzeugt, dass es nicht nöthig ist, das Natriumhydrocarbonat, aus welchem gewöhnlich das reine Natriumcarbonat durch Erhitzen dargestellt wird, vorher in letzteres Salz umzuwandeln, sondern dass man das Silicatpulver direct mit dem fein gepulverten Hydrocarbonat mischen kann. Man wendet von diesem Salze die 12- bis 15fache Menge des Silicats an. C. Meineke[2]) benutzt ebenfalls das Natriumhydrocarbonat.

Als besondere Vorsichtsmaassregel beim Schmelzen empfiehlt W. F. Hillebrand[3]), den Tiegel so zu erhitzen, dass er von der Flamme nicht ganz eingehüllt wird, weil sonst, infolge von mangelndem Luftzutritt, Reduction gewisser Bestandtheile, z. B. von Pyrit, stattfinden kann. In diesem Falle findet man die innere Platinwand durch legirtes Eisen geschwärzt; ferner kann eine Mangan enthaltende Schmelze, in welcher sich dieses Metall bei richtig geleiteter Operation durch die blaugrüne Farbe der Masse verräth, wenig oder gar nicht gefärbt erscheinen.

Ueber die Temperatur, bei welcher man die Kieselsäure erhitzen soll, um sie in die unlösliche Form überzuführen, gehen die Ansichten weit aus einander. Nach Hillebrand genügt ein zweimaliges Verdampfen auf dem Wasserbade; andere erhitzen bei 110°, bei 120°, Meineke (vergl. Bd. I, S. 589, 594) sogar bei 150°, wozu er aber bemerkt, dass die Höhe der Temperatur einen wesentlichen Einfluss nicht zu haben scheint. Wenn auch die Anwendung der höheren Tem-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 499 (1884). — [2]) Rep. d. anal. Chem. 7, 214 (1887). — [3]) Prakt. Anl. z. Anal. der Silicatgesteine, Leipzig 1899.

peratur der Umwandlung der Kieselsäure in die unlösliche Form nur förderlich sein kann, so hat sie doch zwei Nachtheile, nämlich die Verunreinigungen der Kieselsäure durch Eisen, Aluminium, Phosphorsäure, Titan zu vermehren, dann aber auch die Verbindung von Kieselsäure mit Magnesium, dessen Chlorid sich über 120° zersetzt, zu veranlassen, wodurch ein in Salzsäure lösliches Silicat gebildet wird. Da nun unter allen Umständen eine nachträgliche Prüfung des gewogenen Siliciumdioxyds nöthig ist (vergl. S. 604), so möchte eine zwischen 110 und 120° liegende Temperatur die empfehlenswertheste sein. Wenn beim Erhitzen des geglühten Siliciumdioxyds mit Flusssäure und Schwefelsäure der Rückstand beim Beginn der Abscheidung der Sulfate ein eigenthümliches milchiges oder emailartiges Aussehen zeigt, so lässt sich daraus auf die Gegenwart grösserer Mengen Phosphor, Titan oder Zircon schliessen. Diese Erscheinung ist nach Hillebrand so auffallend, dass sie eine werthvolle Andeutung zur Erkennung der Natur der Verunreinigungen liefert.

Nach Hillebrand's Erfahrungen findet man unter den Verunreinigungen der Kieselsäure selten Baryumsulfat, obschon die Bedingungen dafür gegeben zu sein scheinen. Enthält nämlich ein Silicat Baryum und Schwefel oder Sulfate, so findet zwar durch die Alkalischmelze eine Zerlegung in Baryumcarbonat und Alkalisulfat statt, allein beim Lösen in Salzsäure sollte sich doch Baryumsulfat bilden, welches bei der Kieselsäure gefunden werden müsste. Dieses ist aber nach Hillebrand nur dann der Fall, wenn ein beträchtlicher Ueberschuss von Schwefelsäure über Baryum vorhanden ist. Man findet das Baryumsulfat dagegen bei den geringen Mengen Kieselsäure, welche man durch Schmelzen des Thonerde-Eisenniederschlages mit Kaliumhydrosulfat abscheidet. Uebrigens hat die Auffindung des Baryums an diesen Stellen mehr qualitative Bedeutung, da man die eigentliche Bestimmung in gesonderten Proben des Silicats vornimmt.

Eine gewöhnliche Verunreinigung, welche zwar nicht der Kieselsäure anhaftet, wohl aber in die sauren Filtrate eingeführt wird, besteht in einer merklichen Menge von Platin. Dieses stammt zum Theil aus der Einwirkung der schmelzenden Alkalicarbonate, zum Theil aus der Einwirkung des Eisenchlorids auf das Platin her. Dass Schmelzen, welche Manganate und Chromate enthalten, welche also beim Ansäuern mit Salzsäure Chlor entwickeln, nicht in Platinschalen behandelt werden dürfen, wurde schon oben erwähnt.

Enthält ein Silicat Fluor, so würde, wenn das gesammte Fluor beim Eindampfen der Schmelze mit Salzsäure als Fluorsilicium entwiche, ein Verlust an Kieselsäure entstehen, welcher ungefähr vier Fünftel vom Gewichte des Fluors ausmacht. Da wahrscheinlich ein Theil des Fluors als Fluorwasserstoff entweicht, so ist der Verlust an Kieselsäure wohl noch geringer und kann, wenn es sich, wie in den meisten Fällen, nur um Spuren von Fluor handelt, vernachlässigt

werden. Von grösseren Mengen Fluor müsste die Kieselsäure, wie in Bd. I, S. 609, 615 angegeben, durch Fällen mit Ammoniumcarbonat und ammoniakalischer Zinklösung getrennt werden.

Bestimmung der Alkalien in durch Säuren nicht zersetzbaren Silicaten.

I. Aufschliessung mit Fluorwasserstoff und Schwefelsäure. Man rührt das Silicat (etwa 1 g) in sehr fein gepulvertem Zustande in einer Platinschale mit Wasser zu einem dicken Brei an, fügt 50 bis 75 ccm ziemlich concentrirte, chemisch reine Flusssäure hinzu, dann noch etwa 3 ccm concentrirte Schwefelsäure, rührt gut mit einem Platindrahte durch und erwärmt auf dem siedenden Wasserbade, bis keine Dämpfe von Fluorsilicium und Fluorwasserstoff mehr entweichen. Zuletzt verjagt man die überschüssige Schwefelsäure durch Erhitzen über der Flamme, wodurch die Fluorsilicate in Sulfate umgewandelt werden. Nach dem Erkalten versetzt man mit etwa 20 ccm concentrirter Salzsäure, erwärmt einige Zeit und setzt das Erhitzen unter Zufügen von etwa 150 ccm Wasser noch einige Zeit fort. Das Lösen der beim Abdampfen entstandenen wasserfreien Sulfate von Eisen, Thonerde, Calcium dauert meistens längere Zeit. Bleibt aber schliesslich ein ungelöster Rückstand übrig, so kann derselbe von noch unzersetzter Substanz, von Baryumsulfat, Graphit (an der dunkeln Farbe erkennbar) und auch von Pyrit herrühren; letzteres Mineral wird von Flusssäure und Schwefelsäure schwierig angegriffen (vergl. S. 622). Der abfiltrirte Rückstand muss dann qualitativ geprüft werden, nachdem man durch Glühen die Kohle verbrannt und das Schwefeleisen in Oxyd übergeführt hat. Ist noch unzersetztes Silicat vorhanden, so muss der Rückstand von neuem mit Flusssäure und Schwefelsäure behandelt werden.

Die Fällung der Metalle im Filtrate, also des Eisens, Aluminiums, Titans etc. mit Ammoniak, des Calciums mit Ammoniumoxalat, sowie die Trennungen werden nach den im ersten Bande angegebenen Methoden ausgeführt. Im Filtrate vom Calciumoxalat sind alsdann nur noch Magnesia und die Alkalien als Sulfate vorhanden. Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien muss vor allen Dingen die Schwefelsäure entfernt werden, wozu verschiedene Methoden gebräuchlich sind. Die Bd. I, S. 606 beschriebene Fällung der Schwefelsäure mit Chlorbaryum und des Ueberschusses von letzterem mit Ammoniumcarbonat wandelt die Alkalisulfate gleichzeitig in Chloride um, hat aber den Uebelstand, dass die Baryumniederschläge nicht leicht von mitgerissenem Alkali zu befreien sind. Bei Anwesenheit von Lithium ist diese Methode gar nicht zu gebrauchen, weil das Baryumsulfat Lithiumsalz in erheblicher Menge mitreisst (Bd. I, S. 864).

Besser ist es, die siedende Lösung der Sulfate durch eine siedende

Lösung von Bleiacetat in geringem Ueberschuss zu fällen und das Bleisulfat nach Zusatz von Alkohol zu der kalten Flüssigkeit abzufiltriren. Das Filtrat wird eingedampft und zur Fällung des Bleiüberschusses heiss mit Schwefelwasserstoff behandelt, wonach man das abfiltrirte Schwefelblei schnell mit heissem Wasser auswäscht. Die Bleiniederschläge sind frei von Alkalien, und man hat nun, nach dem Eindampfen des Filtrates auf Zusatz von Salzsäure, Magnesium und die Alkalien als Chloride in Lösung.

Zur Trennung der Magnesia von den Alkalien versetzt man die Lösung mit einer bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung von Ammoniumoxalat, erhitzt zum Kochen und fällt das Magnesiumoxalat durch concentrirte Essigsäure aus. Zu der etwas erkalteten Flüssigkeit fügt man $^1/_3$ Volumen Alkohol, lässt etwa sechs Stunden in der Wärme stehen und wäscht das abfiltrirte Magnesiumoxalat mit einem Gemisch aus gleichen Theilen concentrirter Essigsäure, Alkohol und Wasser, wonach man es durch Glühen in Oxyd überführt.

Die Trennung der Alkalichloride von Magnesia kann auch, wie S. 198 angegeben, mit Quecksilberoxyd bewirkt werden. Soll die Magnesia bestimmt werden, so erhitzt man den abfiltrirten Rückstand bis zur Verjagung des überschüssigen Quecksilberoxyds, wonach Magnesiumoxyd zurückbleibt.

Eine einfachere Entfernung der Magnesia, wenn es nicht auf deren Bestimmung ankommt, siehe weiter unten bei der Methode von Smith.

Bemerkung. Die anzuwendende Fluorwasserstoffsäure muss, in einer Platinschale auf dem Wasserbade erhitzt, ohne Rückstand verdampfen. Die käufliche Säure enthält oft Kieselsäure, Kieselfluorkalium, arsenige Säure, Schwefelsäure und organische Substanzen, von denen namentlich Kalium und arsenige Säure für den genannten Zweck nachtheilig wären. Da man jedoch genügend reine Säure im Handel erhalten kann, so ist die Behandlung der Silicate mit gasförmigem Fluorwasserstoff kaum mehr im Gebrauch. Gewisse Mineralien, z. B. Turmalin und der Disthen, ein zur Andalusitgruppe gehörendes Silicat, sind durch Flusssäure und Schwefelsäure nicht zersetzbar, werden aber, nach Jannasch, wenn man sie anhaltend stark glüht, durch Fluorammonium aufgeschlossen. Vorher geglühte Silicate sind im allgemeinen auch durch Flusssäure leichter zersetzbar.

II. Aufschliessung mit Fluorammonium. Ausser bei den vorhin genannten speciellen Fällen hat das Fluorammonium den Vortheil, dass es leicht rein zu erhalten ist. Es lässt sich auch überall anstatt der Fluorwasserstoffsäure benutzen. Man mengt das Silicatpulver im Platintiegel mit der sieben- bis achtfachen Menge des Salzes, befeuchtet das Gemisch mit etwas Wasser und trocknet auf dem Wasserbade ein. Dann erhitzt man, bis keine Dämpfe mehr entweichen, oder bei schwer zersetzbaren Silicaten bis zum Schmelzen. Das Er-

hitzen muss, wenn nöthig, auf erneuten Zusatz von etwas Fluorammonium mehrmals wiederholt werden. Schliesslich zersetzt man die Silicofluoride durch einige Cubikcentimeter concentrirte Schwefelsäure, verjagt den Ueberschuss durch Erhitzen und löst die Sulfate in Salzsäure, wie bei der vorhergehenden Methode. Bei unvorsichtigem Erhitzen mit Fluorammonium kann sich leicht Fluoraluminium bilden, welches durch Schwefelsäure schwierig zu zersetzen ist.

III. Aufschliessung mit Calciumcarbonat und Chlorammonium. Diese bequeme Methode zur Bestimmung der Alkalien wurde von J. Lawrence Smith [1]) empfohlen, nachdem derselbe sie an vielen hundert Analysen erprobt hatte. In Europa scheint die Methode keine besondere Beachtung gefunden zu haben; dagegen wurde sie, wie Hillebrand (loc. cit. S. 70) angiebt, in der geologischen Landesanstalt der Vereinigten Staaten ausschliesslich benutzt und hat sich dort an Tausenden von Bestimmungen bewährt. Einer der Hauptvorzüge der Methode besteht in der gleich bei der ersten Operation sich vollziehenden Trennung der Magnesia von den Alkalien. Das Verfahren beruht auf der Zersetzung der Silicate in der Glühhitze durch Calciumoxyd, welches in derselben, wenn auch weniger energischen Weise einwirkt, wie die Alkalien. Statt Calciumoxyd benutzt man aber das leichter rein darzustellende Calciumcarbonat, welches in der Glühhitze in Oxyd umgewandelt wird, und um die Einwirkung zu verstärken, d. h. um das Calciumoxyd in innige Berührung mit dem Silicat zu bringen, setzt man dem Gemisch etwas Chlorammonium hinzu, wodurch etwas Chlorcalcium gebildet wird, welches beim Schmelzen in der Rothgluth mehr oder weniger Calciumoxyd auflöst.

Die Zersetzung kann in einem gewöhnlichen Platintiegel von 20 bis 30 ccm Inhalt vorgenommen werden; in diesem Falle muss jedoch das Silicat zu äusserst feinem Pulver zerrieben werden, damit die vollständige Zersetzung bei nicht allzu hoher Temperatur stattfindet, weil sonst eine, wenn auch sehr unbedeutende Verflüchtigung von Alkali eintritt.

Nun besteht aber gerade ein Vortheil der Methode darin, dass eine vollständige Zersetzung auch mit weniger feinem Pulver erzielt wird, wenn man die Temperatur genügend steigert. Man benutzt deshalb einen engen, aber hohen Tiegel, dessen unterer Theil stark erhitzt werden kann, während der obere Theil unter der Rothgluth bleibt, so dass bei aufgelegtem Deckel eine Verflüchtigung von Alkali nicht zu befürchten ist. Zur Aufschliessung von 0,5 g Silicat, einer in den meisten Fällen genügenden Menge, hat der Tiegel 8 cm Höhe und ist an der Mündung 1,8 cm, am Boden 1,5 cm weit. Für die doppelte Menge Substanz müssen die Durchmesser 2,5 und 2,2 cm betragen.

Man mischt 0,5 (oder 1 g) des Silicatpulvers in der Achatschale

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 159, 82 (1871).

mit ungefähr der gleichen Menge reinen Ammoniumchlorids und reibt die beiden Substanzen gut durch einander. Dann mischt man den grössten Theil von 4 g (oder 8 g) Calciumcarbonat (s. unten) hinzu, bringt die Mischung in den Tiegel und spült mit dem Reste des abgewogenen Calciumcarbonats Schale und Pistill ab. Der verschlossene Tiegel wird nun, nachdem man die Masse durch sanftes Aufklopfen des Bodens zusammengerüttelt hat, in schräger Lage durch die seitliche Oeffnung eines gebrannten Thoncylinders in der Weise durchgesteckt, dass etwa 15 mm seines oberen Theiles hervorragen, also nicht von der Flamme getroffen werden. Das Ganze wird auf ein Dreieck gestellt und zunächst etwa 10 Minuten mit der niedrigen Flamme eines Bunsenbrenners, der genügend weit unterhalb des Tiegels steht, schwach erwärmt. Wenn der Geruch nach Ammoniak verschwunden ist, lässt man 40 bis 50 Minuten lang die fast volle Flamme zweier Bunsenbrenner einwirken.

Nach dem Erkalten des Tiegels findet man den Inhalt zu einer halb geschmolzenen Masse zusammengesintert, die sich in der Regel mittelst eines Glasstabes vom Tiegel ablösen lässt. Man bringt das, was sich abbröckeln lässt, in eine Porzellan- oder Platinschale, übergiesst mit Wasser und löst das im Tiegel Anhaftende mit heissem Wasser ab. Auch der Deckel des Tiegels ist abzuwaschen.

Nachdem die Masse völlig zerfallen ist, was sich durch Erhitzen auf dem Wasserbade beschleunigen lässt, decantirt man durch ein Filter und wäscht schliesslich den Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser vollständig aus. Der in Wasser unlösliche Rückstand besteht aus der Hauptmenge des Calciumhydroxyds, Calciumsilicat und den übrigen unlöslichen Bestandtheilen des Silicats, namentlich dem Magnesiumoxyd, während die Lösung ausser den gesammten Alkalien des Minerals in Form von Chloriden etwas Chlorcalcium und Calciumhydroxyd enthält. Der Rückstand muss sich in Salzsäure ohne Spuren von nicht aufgeschlossener Substanz lösen.

Zur Abscheidung des Kalkes versetzt man das Filtrat mit Ammoniak und Ammoniumcarbonat, verdampft bis auf etwa 40 ccm und fügt dann noch einige Tropfen Ammoniak und Ammoniumcarbonat hinzu, um die kleine Menge Kalk, welche durch Einwirkung des Chlorammoniums auf das Calciumcarbonat in Lösung gegangen ist, abzuscheiden, und filtrirt. Die Lösung der Chloralkalien wird zur Trockne gedampft, das Chlorammonium durch gelindes Glühen verjagt und die Chloride gewogen. Zeigt sich nach dem Lösen der gewogenen Chloralkalien in Wasser ein geringer Rückstand, so ist derselbe abzufiltriren, auch prüft man durch Zusatz eines Tropfens Ammoniumcarbonat zur Lösung, ob dieselbe noch etwas Kalk enthält; in diesen Fällen wäre also eine neue Wägung der Chloralkalien nöthig.

Die Lösung der Chloralkalien muss auch mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure geprüft werden. Eine ganz schwache Reaction kann

ihren Grund in der Anwendung von schwefelhaltigem Leuchtgas beim Abdampfen haben. Stärkere Reaction deutet auf einen Gehalt des Silicats an Schwefel, von welchem ein Theil sich als Sulfat bei den Alkalichloriden findet. In diesem Falle wird eine Behandlung mit Chlorbaryum und Ammoniumcarbonat nöthig.

Bemerkungen. Die Benutzung alkalifreien Calciumcarbonats ist für die Aufschliessung natürlich von der grössten Wichtigkeit. Man stellt es am besten dar durch Lösen von reinem Kalkspath in Salzsäure und Fällen der auf 70° erhitzten Lösung durch Ammoniumcarbonat. Das in der Wärme gefällte Carbonat hat die gewünschte Eigenschaft, möglichst dicht zu sein. Man wäscht es mit heissem Wasser aus und trocknet. Am sichersten geht man, wenn man 8 g des Präparates auf Alkali untersucht und, wenn nöthig, die Menge der Chloralkalien bestimmt, um sie von der gefundenen Summe abziehen zu können. Ein Gehalt des Calciumcarbonats an Baryum oder Strontium ist ohne Nachtheil.

Die Gegenwart von Borsäure, Flusssäure und Phosphorsäure in einem Silicate übt keinen Einfluss auf die Methode. Die Methode hat solche Vorzüge, dass sie sich auch auf in Säuren lösliche Silicate mit Vortheil anwenden lässt, und da sie überhaupt den sonst schwierigsten Theil der Silicatanalyse zum leichtesten macht, so empfiehlt es sich, bei einem gänzlich unbekannten Silicate sofort eine Alkalibestimmung zu machen, wodurch in vielen Fällen ein Schluss auf die Natur des Minerals ermöglicht wird.

Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium. Lithium ist in den meisten Gesteinen zugegen, aber in so geringer Menge, dass eine quantitative Bestimmung nicht möglich ist. Kommt es aber als bestimmbarer Bestandtheil vor, so eignet sich nach Hillebrand's Erfahrungen ganz besonders die Methode von F. A. Gooch [1]) zur Trennung des Lithiums von Kalium und Natrium. Als Fehlerquellen bei der Trennung der drei Alkalien wurden Bd. I, S. 863 erwähnt: das Mitfallen von Lithiumsalz mit dem Kaliumplatinchlorid und die mangelhafte Trennung von Natrium- und Lithiumchlorid durch Aether-Alkohol. Der Hauptgrund für letztere liegt in der leichten Zersetzbarkeit des Lithiumchlorids beim Erhitzen in Gegenwart von Wasser, indem Lithiumhydroxyd und aus diesem durch Einwirkung des atmosphärischen Kohlendioxyds Lithiumcarbonat gebildet wird, welche beide in Aether-Alkohol unlöslich sind. Die Methode von Gooch beruht auf der äusserst geringen Löslichkeit von Kalium- und Natriumchlorid und der vollständigen Löslichkeit des Lithiumchlorids in Amylalkohol. Fügt man Amylalkohol zu einer Lösung der Salze, so schwimmt derselbe, infolge seines geringen specifischen Gewichtes und seiner geringen Löslichkeit in Wasser, auf der Lösung. Erhitzt

---

[1]) Chem. News 55, 18, 29, 40, 56, 78 (1887).

man letztere bis zu ihrem Siedepunkte, so verdampft das Wasser durch den Amylalkohol, dessen Siedepunkt über 130° liegt, hindurch, und nach vollständiger Entfernung des Wassers bleiben die Chloride des Kaliums und Natriums zurück, während das entwässerte Chlorlithium vom Amylalkohol gelöst wird. Da aber auch bei dieser Operation die leichte Zersetzbarkeit des Lithiumchlorids infolge der lange dauernden Einwirkung des heissen Wassers sich geltend macht, so bleibt eine geringe Menge Lithiumhydroxyd ungelöst. Um diese als Chlorid in Lösung zu bringen, fügt man zu der erkalteten Flüssigkeit einige Tropfen concentrirter Salzsäure und verjagt die hierdurch wieder hinzugekommene kleine Menge Wasser durch nochmaliges kurzes Erhitzen des Alkohols bis fast zu dessen Siedepunkte.

Nach dem vorhin Ausgeführten gestaltet sich die Methode wie folgt: Zu der concentrirten Lösung der drei Chloride fügt man Amylalkohol, erhitzt anfangs gelinde, um Stossen zu vermeiden, bis das Wasser verschwunden ist, steigert dann die Temperatur, bis sie einige Minuten in der Nähe des Siedepunktes des Alkohols constant geblieben ist, lässt abkühlen und fügt einen oder zwei Tropfen concentrirte Salzsäure hinzu, worauf nochmals erhitzt wird, bis der Alkohol frei ist von Wasser. Beträgt die Menge des Chlorlithiums weniger als 0,01 g, so genügt diese einmalige Behandlung vollkommen. Bei grösseren Mengen ist es, wenn es auf höhere Genauigkeit ankommt, empfehlenswerth, die Lösung von den ungelösten Chloriden abzugiessen, den Rückstand mit etwas wasserfreiem Amylalkohol zu waschen und nach dem Lösen in einigen Tropfen Wasser noch einmal mit heissem Amylalkohol zu behandeln. Schliesslich wird die kalte Lösung von den Salzen abfiltrirt (zweckmässig durch den Goochtiegel), wonach man den Rückstand mit kaltem Amylalkohol, welcher vorher durch Kochen wasserfrei gemacht wurde, auswäscht. Die Waschflüssigkeiten fängt man getrennt von der abgegossenen oder filtrirten Lösung auf. Das Volumen der letzteren, also der gesammten concentrirten Chlorlithiumlösung, wird gemessen, dann mit den Waschflüssigkeiten zusammen zur Trockne verdampft und das Chlorlithium durch Erhitzen mit Schwefelsäure in Lithiumsulfat umgewandelt (s. Bd. I, S. 863).

Das Gewicht der Summe von Kalium- und Natriumchlorid wird bestimmt, nachdem man den Tiegel über der directen Flamme schwach erhitzt hat. Da aber diese Chloride, wie oben erwähnt, in Amylalkohol nicht ganz unlöslich sind, wenn sie längere Zeit damit erhitzt wurden, so ist eine Correction sowohl des Lithium-, als des Kalium-Natriumgehaltes nöthig, zu welchem Zwecke man die amylalkoholische Lösung des Chlorlithiums gemessen hatte. Nach den Löslichkeitsbestimmungen durch Gooch hat man für je 10 ccm der concentrirten Lösung 0,00041 g zum Gewichte des Tiegelinhaltes hinzuzufügen, wenn letzterer nur aus Chlornatrium besteht, oder von 0,00051 g, wenn derselbe nur aus Chlorkalium besteht, oder 0,00092 g, wenn ein Gemenge beider

Chloride vorliegt. Diese Correction kann jedoch durch Anwendung von nur geringen Mengen Amylalkohol in engen Grenzen gehalten werden. Für den Waschalkohol ist keine Correction nöthig.

Entsprechend dem geringen Verluste, welchen die ungelösten Chloride erleiden, erfährt das Lithiumsulfat eine Gewichtszunahme, welche auf je 10 ccm concentrirtes Filtrat 0,0005 g, 0,00059 g oder 0,00109 g beträgt, je nachdem nur Chlornatrium, nur Chlorkalium oder ein Gemenge beider vorhanden ist, und welche also vom Gewichte des Lithiumsulfats abzuziehen ist.

IV. Aufschliessung durch Borsäureanhydrid [1]). Schmelzt man ein Silicatpulver mit Borsäureanhydrid im Platintiegel, so erhält man eine Masse, welche sich in verdünnter Salzsäure, höchstens unter Zurücklassung von etwas Kieselsäure, auflöst. Verdampft man das Ganze zur Trockne, so lässt sich durch Erhitzen des Rückstandes mit Salzsäure-Methyläther die gesammte Borsäure in Form von Borsäure-Methyläther verflüchtigen, so dass man im Rückstande neben unlöslicher Kieselsäure sämmtliche Bestandtheile des Silicates frei vom Aufschliessungsmittel und in der für die weitere Analyse günstigsten Form von Chloriden hat. Die Wirkung der Borsäure in der Glühhitze besteht entweder in der Austreibung der Kieselsäure aus den Verbindungen oder in der Bildung von durch Säure zersetzbaren Borsilicaten.

Darstellung der Reagentien. Alkalifreie Borsäure erhält man durch Umkrystallisiren des käuflichen Präparates zuerst aus 2- bis 3 procentiger Salpetersäure und nachher einige Male aus Wasser. Die Säure wird durch Schmelzen im Platintiegel entwässert und durch Einstellen des noch glühend heissen Tiegels in Wasser in Form von Stücken erhalten, die wegen ihrer hygroskopischen Eigenschaft gut verschlossen aufbewahrt werden müssen. Das aus den Stücken herzustellende Pulver wird unmittelbar vor der Analyse bereitet und gut verschlossen über Chlorcalcium aufbewahrt.

Salzsäure-Methyläther stellt man dar, indem man in eine Spritzflasche mit eingeriebenem Röhreneinsatz 250 ccm reinen wasserfreien Methylalkohol bringt und denselben unter Abkühlung eine bis zwei Stunden lang durch einen lebhaften Strom von wasserfreiem Salzsäuregas, den man durch das Spritzrohr einleitet, sättigt. Die Flüssigkeit ist im frisch bereiteten Zustande am wirksamsten.

Um das Borsäureglas auf Reinheit zu prüfen, übergiesst man 5 g desselben gröblich gepulvert in einer gewogenen Platinschale mit 50 ccm des Salzsäure-Methyläthers, verdampft, wiederholt die Behandlung mit dem Aether, wenn nöthig, noch einmal, glüht schwach und wägt, wobei die Schale keine Gewichtszunahme zeigen darf.

---

[1]) P. Jannasch, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 2822 (1896); Zeitschr. f. anorg. Chem. 12, 208, 219 (1896).

Ausführung der Aufschliessung. 1 bis 1,25 g des Silicats, um so feiner gepulvert, je schwieriger aufschliessbar es ist, werden in einem Platintiegel von 40 bis 65 ccm Inhalt mit dem Borsäurepulver innig gemischt, wobei man für leicht aufschliessbare Silicate die drei- bis vierfache, für schwerer zersetzbare die fünf- bis sechsfache, und speciell für Feldspath die achtfache Menge Borsäure anwendet. Nach 5 bis 10 Minuten langem, schwachem Erhitzen zur Austreibung des Wassers verstärkt man die Temperatur allmählich bis zur vollen Flammenhitze. Die Masse bläht sich dabei stark auf, so dass, wenn der Tiegel nicht sehr geräumig ist, ein Umrühren nöthig wird. Hierzu bedient man sich eines oben umgebogenen, mit der Tiegelzange zu fassenden starken Platindrahtes von der Grösse, dass er in dem bedeckten Tiegel belassen werden kann. Wenn die Masse in ruhigen Fluss kommt, glüht man den bedeckten Tiegel noch einige Zeit über dem Brenner, zuletzt über dem Gebläse. Dass die Zersetzung vollständig ist, erkennt man an dem ruhigen Fluss und einer gewissen Dünnflüssigkeit der Schmelze, welche bei einigen Mineralien klar, bei anderen aber trübe, gefärbt und undurchsichtig erscheint. Die Schmelzdauer richtet sich nach der Zersetzbarkeit des Silicats, sie beträgt gewöhnlich 20 bis 30 Minuten.

Kühlt man den glühend heissen Tiegel in Wasser ab, wobei aber der Deckel beschwert werden muss, um ein Herausspringen der Stücke zu verhüten, so lässt sich die Schmelze leicht in eine Platinschale überführen, in welcher man sie mit 200 bis 250 ccm siedendem Wasser und 50 bis 75 ccm concentrirter Salzsäure übergiesst und unter Umrühren bis zur vollständigen Lösung erhitzt. Den Tiegel reinigt man mit heisser verdünnter Salzsäure und bringt letztere ebenfalls in die Schale. Die Aufschliessung ist als vollständig anzusehen, wenn man beim Rühren mit dem Platinspatel keine harten Theile mehr wahrnimmt. Etwas Kieselsäure bleibt zuweilen, namentlich bei kieselsäurereichen Substanzen, ungelöst zurück. Beim Eindampfen des Ganzen auf dem Wasserbade, wobei die Kieselsäure gelatinirt, muss gegen Ende beständig umgerührt werden, weil die Masse sonst nicht ganz trocken wird, was sie aber für die nun folgende Behandlung sein muss.

Zur Entfernung der Borsäure spritzt man 60 bis 75 ccm Salzsäure-Methyläther zum Inhalt der Schale, erwärmt auf einem 75 bis 80° warmen Wasserbade, bis alles gelöst ist, und verjagt den Alkohol unter beständigem Umrühren. Eine zweimalige Behandlung ist immer nöthig, wobei man die am Schalenrande abgesetzte Borsäure in die Schale hinabspritzt. Eine nicht leuchtende Flamme darf, wenn man ihr die Alkoholdämpfe zufächelt, nicht mehr grün gefärbt werden. Wenn nöthig, wiederholt man die Behandlung noch ein- oder zweimal. Sollte der Alkohol sich dabei entzünden, so bedeckt man die Schale schnell mit einer Glasplatte. Während des Abdampfens sind Wasserdämpfe möglichst vom Schalenrande entfernt zu halten.

Wenn alle Borsäure verjagt und die Masse unter Umrühren vollständig trocken geworden ist, wird noch wenigstens eine Stunde lang bei etwa 110° getrocknet, um die Kieselsäure unlöslich zu machen. Dann verfährt man zur Filtration der Kieselsäure, wie S. 606 beschrieben wurde, und dampft das Filtrat nochmals ein. Den Rückstand kann man nochmals mit Salzsäure-Methyläther behandeln, um etwa noch vorhandene Spuren von Borsäure zu entfernen.

Handelt es sich nur um eine Bestimmung der Kieselsäure, so braucht man die Borsäure nicht zu entfernen, da dieselbe sich aus dem bei 110° getrockneten Rückstande leicht auswaschen lässt. Die Prüfung der Kieselsäure auf Reinheit ist bei dieser Methode so gut wie bei jeder anderen unerlässlich.

Die Aufschliessung mit Borsäure ist eine allgemein anwendbare Methode, mittelst welcher auch Bergkrystall analysirt werden kann, wenn man das äusserst feine Pulver mit wenigstens der 10 fachen Menge Borsäure schmelzt. Der S. 612 erwähnte Disthen widersteht jedoch der Einwirkung der Borsäure, während Turmalin zersetzt wird. Der gegen Aufschliessungsmittel so verschieden sich verhaltende Chromeisenstein (Bd. I, S. 635), der allerdings kein Silicat ist, sondern nur Silicate beigemengt enthalten kann, wird durch Borsäure nicht aufgeschlossen.

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, dass man die Bd. I, S. 638 erwähnte Einwirkung des schmelzenden Alkalicarbonats auf das Platin beim Aufschliessen des Chromeisensteins nach Christomanos dadurch verhindern kann, dass man den Boden des Platinschälchens innen stark vergoldet. Zur Oxydation des Chromoxyds setzt man auf 1 Thl. Chromit 1/2 Thl. Salpeter erst nach erfolgter Aufschliessung durch die Soda hinzu und erhitzt danach nur noch wenige Minuten lang. Bei dieser Behandlung kann das Platingefäss bis zu 50 Aufschliessungen aushalten.

Die Aufschliessung gelingt auch in der Weise, dass man 1 Thl. des feinst gepulverten Chromits mit 20 Thln. Magnesiumoxyd und ebenso viel trockenem, vorher erwärmtem Natriumhydroxyd im Platintiegel über dem einfachen Bunsenbrenner erhitzt. Die Aufschliessung ist in 45 bis 60 Minuten beendet, und da hierbei eine eigentliche Schmelzung nicht stattfindet, so wird das Platin nicht angegriffen [1].

V. Aufschliessung durch Bleicarbonat [2]. Jannasch hat bei seiner eingehenden Beschäftigung mit Silicatanalysen auch diese Methode in besonderen Fällen, z. B. bei Andalusitmineralien und Topasen, vortheilhaft gefunden. Dieselbe beruht auf der Zersetzung der Silicate durch Bleioxyd, welches ähnlich wirkt wie Alkalien oder Calciumoxyd, und wird mit Bleicarbonat ausgeführt, weil dieses sich leicht rein darstellen und durch Erhitzen während der Operation selbst in Oxyd

---

[1] A. C. Christomanos, Privatmittheilung u. Oesterr. Chem.-Ztg. 1898, Nr. 13. — [2] P. Jannasch, Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 364 (1895).

umwandeln lässt. Das Carbonat wird dargestellt durch Fällen einer heissen Bleiacetatlösung mit Ammoniumcarbonat, Auswaschen mit heissem Wasser und Trocknen, wobei man vermeiden muss, dass Papierfasern sich dem Präparate beimengen. Der Tiegel darf nicht zu klein sein, damit kein Verlust an Alkali stattfindet (vergl. S. 613); ein starkwandiger Platintiegel von etwa 52 mm Höhe und 45 mm Oeffnung hat die passende Grösse. Das Platin wird von der schmelzenden Masse weniger angegriffen als bei der Alkali- oder Kaliumhydrosulfatschmelze. Jedoch muss ein Silicat, welches organische Substanz enthält, vorher durch gelindes Glühen davon befreit werden, weil sonst metallisches Blei gebildet würde, was eine Gefahr für den Tiegel wäre.

Man mengt das fein gepulverte Silicat (etwa 0,8 g) mit der 10- bis 12fachen Menge Bleicarbonat, erhitzt allmählich, bis die grösste Menge des Carbonats zersetzt ist, und erhält danach 15 bis 20 Minuten lang im Schmelzen, wobei selbstredend jede Einwirkung von reducirenden Gasen auf den Tiegelinhalt zu vermeiden ist. Durch plötzliches Abkühlen des Tiegels (vergl. S. 618) lässt sich die Schmelze leicht in eine Platinschale überführen, in welcher sie in concentrirter Salpetersäure und heissem Wasser gelöst wird. Die weitere Behandlung zur Abscheidung der Kieselsäure ist unter Anwendung von Salpetersäure der Behandlung mit Salzsäure (S. 606) analog.

Zur Entfernung des Bleies versetzt man das Filtrat bei gewöhnlicher Temperatur mit überschüssiger, concentrirter Salzsäure, filtrirt das Bleichlorid ab und wäscht es mit einem Gemisch von gleichen Volumen concentrirter Salzsäure und Wasser aus. Filtrat und Waschflüssigkeit werden zur Zersetzung der Salpetersäure in einer Porzellanschale zur Trockne verdampft. Den Rückstand digerirt man auf dem Wasserbade eine viertel Stunde lang mit verdünnter Salzsäure, filtrirt die erkaltete Lösung von der abgeschiedenen geringen Menge Bleichlorid ab und wäscht letzteres mit kaltem Wasser rasch aus. Aus dem so erhaltenen Filtrate entfernt man die noch vorhandene unbedeutende Menge Blei durch Schwefelwasserstoff.

Was die Kieselsäurebestimmung im Topas nach dieser Methode betrifft, so tritt nach Jannasch's vergleichenden Versuchen trotz des Fluorgehaltes des Minerals kein Verlust durch Bildung von Siliciumfluorid beim Abdampfen mit concentrirter Salpetersäure ein. Schliesst man den Topas durch die Alkalischmelze auf, wobei am besten mit Kaliumcarbonat über der einfachen Gaslampe geschmolzen wird, so muss die Kieselsäure in der wässerigen Lösung der Schmelze durch Ammoniumcarbonat abgeschieden werden (S. 441), ein Verfahren, welches viel umständlicher ist als die Aufschliessung mit Bleicarbonat.

VI. Aufschliessung der Silicate behufs Bestimmung des Eisenoxyduls. In den Fällen, wo eine Bestimmung des Eisenoxyduls nöthig ist, muss dieselbe mit besonderer Genauigkeit gemacht werden, weil ein ihr anhaftender Fehler sich auch auf das Eisenoxyd über-

trägt, welches ja durch Differenz aus dem Gesammteisen und dem direct bestimmten Oxydul berechnet wird. Die Methode von Al. Mitscherlich, welche darin besteht, das Silicatpulver mit einem Gemisch von 3 Gew.-Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Gew.-Thl. Wasser in einer zugeschmolzenen Glasröhre, aus welcher man vorher die Luft durch Kohlendioxyd entfernt hat, mehrere Stunden lang auf etwa 200° zu erhitzen und das gebildete Ferrosalz mit Permanganat zu titriren, giebt sehr genaue Resultate, wenn man sicher ist, dass das Mineral durch Schwefelsäure vollständig zersetzt wird und dass dasselbe kein Schwefelmetall enthält (Bd. I, S. 776). Bei durch Schwefelsäure allein nicht aufschliessbaren Silicaten einen Zusatz von Flusssäure zu machen, ist bedenklich, weil hierdurch Eisenoxydul aus dem Glase in Lösung gehen kann; dann aber auch ist die Wirkung der Flusssäure auf das Mineral zweifelhaft, weil die Säure ganz verbraucht werden kann zur Zersetzung des leichter angreifbaren Glases.

Gänzlich unbrauchbar wird aber die Methode, wenn das Silicat Schwefelmetalle enthält, und dass letztere sich in geringer Menge in Form von Pyrit (Schwefelkies) oder Pyrrhotin (Magnetkies) in fast allen Gesteinen finden, hat lange Erfahrung gelehrt. Auf den hierdurch entstehenden Fehler in der Eisenoxydulbestimmung hatte L. L. De Koninck[1]) schon hingewiesen, indem er durch den Versuch zeigte, dass bei der Erhitzung von Pyrit mit einem Ferrisalz und Salzsäure oder Schwefelsäure unter den bei der Methode von Mitscherlich gebräuchlichen Bedingungen Ferrosalz gebildet wird. Stellt man den Versuch mit Salzsäure an, so lässt sich auch die Bildung von Schwefelsäure nachweisen, und man kann die Reaction durch folgendes Schema erklären:

$$2FeS_2 + 14 Fe_2Cl_6 + 16 H_2O = 15 Fe_2Cl_4 + 4 H_2SO_4 + 24 HCl,$$

welches zeigt, dass 1 Mol. Schwefeleisen in Form von Pyrit die Bildung von 15 Mol. Ferrosalz verursachen kann. Die bei einer Analyse gefundene Menge Eisenoxydul würde sich also zusammensetzen aus dem ursprünglich vorhandenen Eisenoxydul, dem aus dem Schwefeleisen durch Oxydation gebildeten und dem aus ursprünglich vorhandenem Eisenoxyd durch Reduction entstandenen Oxydul; denn es ist der Sauerstoff des Eisenoxyds, welcher die Oxydation des Eisens sowohl als des Schwefels im Schwefeleisen bewirkt.

Neben der genannten Methode war das auf der Aufschliessung der Silicate durch Flusssäure und Schwefelsäure bei Luftabschluss im Platintiegel beruhende Verfahren von J. P. Cooke[2]) gebräuchlich. Es war nun seit Jahren schon beobachtet worden, dass, wenn man dasselbe Material nach beiden Methoden analysirte, die Methode von Mitscherlich höhere Resultate lieferte als die von Cooke. Die Ver-

[1]) Ann. de la Soc. géolog. de Belgique 10, 51 (1882); vergl. auch Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 123 (1901). — [2]) Amer. Journ. of Sc. (Sill.) [2] 44, 347 (1867).

suche von De Koninck scheinen von den Chemikern übersehen worden zu sein, und so kam es, dass W. F. Hillebrand und H. N. Stokes [1] von neuem die schädliche Wirkung der Sulfide und damit die Unzuverlässigkeit der Aufschliessung mit Säure unter Druck fanden, wenigstens für alle Gesteine und Mineralien, die auch nur eine Spur von freiem Schwefel oder von Sulfiden enthalten.

Die genannten Autoren haben ferner gezeigt, dass Pyrit kaum durch Flusssäure und Schwefelsäure angegriffen wird (vergl. S. 611), dass wenigstens die in den plutonischen Gesteinen vorhandenen Mengen Pyrit bei der Cooke'schen Methode praktisch ohne Einfluss sind. Von dem Schwefel, welcher in Form von in Säure löslichen Sulfiden vorhanden ist, kann man annehmen, dass er als Schwefelwasserstoff entweicht, ehe die Ferrisalze völlig gelöst sind. Bei Anwesenheit grösserer Mengen von Magnetkies, welcher auch von Säuren zersetzt wird, könnte ein Fehler dadurch entstehen, dass das bei der Zersetzung gebildete Ferrosalz mittitrirt wird.

Zur Ausführung der Cooke'schen Methode rührt man etwa 0,5 g des ganz fein gepulverten Silicats in einem geräumigen Platintiegel mit Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,5 gut durch, giebt Fluorwasserstoffsäure hinzu und stellt den Tiegel auf ein Wasserbad, dessen Deckelring mit einigen Löchern versehen ist. Der Ring besitzt ausserdem eine ringförmige Rinne zur Aufnahme eines umgestülpten Glastrichters, und in die Wand des Wasserbades ist ein Stück Metallrohr zwischen dem Deckel und der Oberfläche des Wassers angelöthet, durch welches Kohlendioxyd eingeleitet werden kann, welches durch die Löcher im Deckelringe aufsteigt und die Luft aus dem Trichter verdrängt. Das Wasserbad ist ein solches mit constantem Niveau, damit man nach beendeter Zersetzung den ganzen Apparat durch zuströmendes Wasser schnell abkühlen kann. Sobald die Luft aus dem Apparate durch Kohlendioxyd verdrängt ist, erhitzt man das Wasser bis zum Kochen, unterbricht alsdann den Kohlendioxydstrom und stellt ihn wieder her, wenn man nach einer halben oder einer Stunde den Gasbrenner abstellt. Wenn alsdann der Apparat durch einen kalten Wasserstrom abgekühlt ist, entleert man den Inhalt des Tiegels in eine Platinschale und titrirt das Ferrosalz mit Kaliumpermanganat.

Bemerkungen. Beobachtet man, dass der Inhalt des Tiegels während der Zersetzung zusammenbackt, so rührt man mit einem durch das Trichterrohr geführten starken Platindraht um, damit wieder eine homogene Mischung hergestellt wird. Während dieser Operation unterbricht man am besten das Sieden und leitet Kohlendioxyd ein. Die zu benutzende Fluorwasserstoffsäure muss mit Kaliumpermanganat geprüft werden, damit man sicher ist, dass sie keine organischen Substanzen enthält. Betreffs der Endreaction bei der Titration ist zu

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 326 (1900).

bemerken, dass die erste bleibende Rothfärbung, welche nur wenige Secunden anhält, als solche gelten muss.

Anstatt des Wasserbades benutzten C. Doelter und Pebal[1]) eine flache Eisenschale, in welcher der Tiegel auf einem Dreieck steht, ohne die Schale zu berühren. Der Tiegel wird mit einer zweihalsigen Woulfe'schen Flasche, deren Boden abgesprengt ist, überdeckt und der äussere Raum zwischen Schale und Glas mit reinem, trockenem Sande als Luftabschluss ausgefüllt. Das Kohlendioxyd tritt an dem einen Tubus ein und am anderen aus. Eine unter die Schale gestellte kleine Flamme dient zum Erhitzen des gleichsam im Luftbade stehenden Tiegels.

VII. Aufschliessung der Silicate durch Salzsäure unter Druck. Diese in Bd. I, S. 639 für die Analyse des Chromeisensteins beschriebene Methode lässt sich auch auf Silicate anwenden. Die geringe in Lösung gegangene Menge Platin muss aus dem Filtrate von der Kieselsäure durch Schwefelwasserstoff abgeschieden werden.

Specielle Methoden.

Bestimmung des Siliciums im Kryolith.

Das nur als Verunreinigung in geringer Menge im Kryolith vorkommende Silicium lässt sich trotz des grossen Ueberschusses an Fluor nicht durch Zersetzen mit Schwefelsäure vollständig als Fluorsilicium verflüchtigen. Die Hauptmenge bleibt vielmehr, wie R. Fresenius und E. Hintz[2]) fanden, in Form feinen Sandes zurück, weshalb man genöthigt ist, das Silicium sowohl in diesem Rückstande als auch in den Destillationsproducten zu bestimmen. Als Zersetzungsapparat benutzt man ein U-förmiges Bleirohr von 5 mm Wandstärke (etwa 19 cm hoch und 2,6 cm weit) und als Vorlagen zwei ähnliche Bleiröhren, aber von etwa 2 cm Weite. Die drei U-Röhren werden durch Gummistopfen und enge Bleiröhren unter Ausschluss jeder Verwendung von Glasröhren verbunden. Zum Trocknen eines durchzusaugenden Luftstromes verbindet man mit dem Zersetzungsrohr eine Waschflasche mit Schwefelsäure; der Luftstrom wird durch einen Aspirator erzeugt, den man durch Zwischenschaltung einer gläsernen, etwas Wasser enthaltenden U-Röhre an die äussere Bleivorlage anschliesst. Die Krümmung des Zersetzungsrohres befindet sich in einer Eisenschale in Sand eingebettet.

Vor dem Gebrauche empfiehlt es sich, die Zersetzungsröhre, mit etwas Schwefelsäure beschickt, auf etwa 200° zu erhitzen, damit sich die Wände derselben mit Bleisulfat überziehen.

Zur Ausführung einer Bestimmung beschickt man die beiden Bleivorlagen mit Ammoniak, giebt etwa 5 g Substanz in das Zersetzungs-

[1]) Tschermak's mineral. Mitth. 1877, S. 281 und 1880, S. 100. —
[2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 324 (1889).

rohr und übergiesst mit etwa 15 ccm concentrirter Schwefelsäure. Nachdem man einen langsamen Luftstrom im Apparate erzeugt hat, erhitzt man das Sandbad auf etwa 200° und setzt das Erhitzen und Durchsaugen von Luft zwei Stunden lang fort. Man lässt erkalten, spült den Inhalt des Zersetzungsrohres in eine Platinschale und bringt durch Erhitzen, eventuell durch Zufügen einiger Tropfen Salzsäure, die Verbindungen der Thonerde u. s. w. in Lösung.

Der abfiltrirte und ausgewaschene Rückstand, welcher die Hauptmenge der Kieselsäure enthält, wird mit Natriumcarbonat geschmolzen. Da die Schmelze aber noch etwas Fluor enthalten kann, so lässt sich die Kieselsäure nicht auf gewöhnliche Weise durch Uebersättigen der Schmelze mit Salzsäure u. s. w. abscheiden. Man kocht die Schmelze mit Wasser aus und erhält durch Filtration einen unlöslichen Rückstand und ein alkalisches Filtrat, welche beide Kieselsäure enthalten. Zum kochenden Filtrate fügt man so viel Salzsäure, dass dasselbe noch schwach alkalisch reagirt, und scheidet durch Abdampfen die Kieselsäure zum grössten Theile ab (A). Zu dem Filtrate fügt man eine Auflösung von Zinkcarbonat in Ammoniak, dampft ein, bis alles Ammoniak verjagt ist, und filtrirt den aus Zinkcarbonat und der geringen Menge Kieselsäure bestehenden Niederschlag ab. Die Abscheidung der Kieselsäure in diesem Niederschlage geschieht auf gewöhnliche Weise durch Lösen in Salpetersäure, Abdampfen zur Trockne, Erhitzen u. s. w. (B). — Der in Wasser unlösliche Theil der Schmelze wird in Salzsäure gelöst und auch hier die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abgeschieden (C).

Die als Fluorsilicium bei der Zersetzung des Kryoliths verflüchtigten Mengen von Silicium befinden sich im Inhalte der beiden Bleivorlagen. Zeigt sich die ammoniakalische Lösung beim Entleeren durch Bleiverbindungen getrübt, so filtrirt man, versetzt das Filtrat mit so viel Natriumcarbonat, dass nach dem Verdampfen des Ammoniaks deutlich alkalische Reaction bleibt, und trennt die Kieselsäure vom Fluor, wie oben, durch ammoniakalische Zinklösung (D).

Da der eventuell abfiltrirte Rückstand von Bleiverbindungen kleine Mengen Kieselsäure enthalten kann, so äschert man ihn sammt dem Filter ein, raucht die Asche mit einigen Tropfen Salpetersäure und Schwefelsäure ab und zieht das gebildete Bleisulfat mit Ammoniumacetat aus; ein etwa verbleibender Rückstand (E) wird der zu wägenden Kieselsäure beigefügt.

Die auf diese Weise in vier oder fünf Theilen, (A) bis (E), erhaltene Kieselsäure wird zusammen gewogen und, wie immer, mit Flusssäure und Schwefelsäure auf Reinheit geprüft.

Analyse des Carborundums.

Der Siliciumkohlenstoff, SiC, wurde von Edward G. Acheson bei seinen Versuchen, Kohlenstoff umzukrystallisiren, um ihn in Dia-

nant zu verwandeln, zuerst dargestellt; seine Zusammensetzung wurde von O. Mühlhaeuser zuerst erkannt, und von diesem Autor rührt folgende Methode zur Analyse des Carborundums her [1]).

Der Kohlenstoff wird durch Verbrennung der Substanz mit Bleichromat im Verbrennungsrohre, das Silicium durch Aufschliessen mit Alkalicarbonat bestimmt. Damit die Substanz von diesen Reagentien angegriffen werde, muss sie in sehr feines Pulver verwandelt werden, und hierin liegt in anbetracht der ausserordentlichen Härte des Materials die Schwierigkeit. Man zerstösst die Krystalle zunächst im Stahlmörser, reibt das Pulver in der Achatschale zu Mehl und bringt dieses in einer $2^1/_2$ Liter fassenden Stöpselflasche mit 2 Liter Wasser zusammen; der Inhalt der Flasche wird einige Minuten lang heftig durchgeschüttelt und dann absetzen gelassen. Je nachdem man Silicium oder Kohlenstoff bestimmen will, giesst man das Wasser mit dem suspendirten Mehl nach einer Minute (als Einminuten-Pulver bezeichnet) oder nach fünf Minuten (als Fünfminuten-Pulver bezeichnet) vom Bodensatze in ein Becherglas ab, so dass man also für die Kohlenstoffbestimmung ein weit feineres Pulver erhält, als für die Bestimmung des Siliciums. Mühlhaeuser erhielt bei der Verbrennung um so weniger Kohlenstoff, je weniger fein das Pulver geschlämmt war. Erst das Fünfminuten-Pulver ergab die theoretische Menge Kohlenstoff. Den Bodensatz trocknet man und zerkleinert ihn in der Reibschale und durch Schlämmen weiter, bis die ganze Probe in dieser Weise aufgearbeitet ist, eine Operation, welche Tage lang dauern kann.

Bestimmung des Kohlenstoffs. In Sauerstoff kann das Carbid nicht verbrannt werden. Mit einer Mischung von Bleichromat und Kaliumdichromat verbrennt es explosionsartig; mit Bleichromat allein verbrennt es glatt und verhältnissmässig schnell zu Kohlendioxyd. Man schiebt einen ausgeglühten Asbestpfropfen bis an die Spitze des 70 cm langen Verbrennungsrohres, klemmt dieses in schräger Lage fest und füllt es bis zu etwa einem Viertel mit grob gestossenem Bleichromat. Auf dieses schüttet man die im Porzellanmörser bereitete Mischung von 0,25 bis 0,35 g des Fünfminuten-Pulvers mit der 20fachen Menge feinem Bleichromatpulver, spült den Mörser mit Bleichromatpulver aus und füllt mit letzterem die Röhre zu etwa drei Viertel voll. Nachdem man durch Aufklopfen der Röhre einen Canal in der Beschickung gebildet hat, führt man die Verbrennung, wie im Artikel organische Elementaranalyse näher beschrieben, durch, anfangs bei mässiger, zuletzt bei voller Flamme.

Bestimmung des Siliciums. Man mischt etwa 0,4 g des Einminuten-Pulvers mit der vierfachen Menge eines Gemisches von Kalium- und Natriumcarbonat (4 : 3) im Platintiegel durch vorsichtiges Drehen des Tiegels in schiefer Lage und erhitzt allmählich bis zum

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 5, 113 (1894).

vollen Schmelzen, wobei man, um zu schnelles Erhitzen und infolgedessen Uebersteigen der Masse zu vermeiden, am besten in folgender Weise verfährt. Man erhitzt zuerst eine Stunde lang mit etwa $^3/_4$ cm hoher Flamme, welche etwa 8 cm vom Tiegelboden entfernt ist. Die hierdurch trocken gewordene Masse bringt man nun durch zweistündiges Erhitzen mit etwas vergrösserter Flamme zum Backen; danach erhöht man die Temperatur weiter, so dass der untere Theil der Masse in mässiges Schmelzen kommt, während der obere nur zusammensintert. Schliesslich bringt man die ganze Masse in mässigen und nach einiger Zeit in vollen Fluss. Die ganze Operation dauert etwa sechs Stunden und verläuft nach dem Schema:

$$SiC + Na_2CO_3 = Na_2SiO_3 + C_2.$$

Der frei werdende Kohlenstoff verbrennt während des Schmelzprocesses allmählich, dagegen explosionsartig, wenn man den Tiegel öffnet.

Zur Abscheidung der Kieselsäure verfährt man nach S. 608.

Das Filtrat enthält wenig Thonerde, Eisenoxyd, Kalk und Magnesia.

Ueber das Trocknen der Silicate und die Wasserbestimmung.

Die Bestimmung des bei verschiedenen Temperaturen entweichenden Wassers kann bei der Silicatanalyse von besonderer Bedeutung sein. Dass schon bei technisch wichtigen Materialien, wie Thon, ein Unterschied zwischen hygroskopischem Wasser und Constitutionswasser gemacht wird, wurde Bd. I, S. 588 ausgeführt. Solche Analysen beschränken sich in der Regel auf die Bestimmung des bei 100° oder einer wenig höher liegenden Temperatur und des in der Glühhitze entweichenden Wassers. Es wurde ferner im vorliegenden Bande S. 79 ff. beschrieben, wie bei chemischen Substanzen hygroskopisches Wasser und Krystallwasser auf directem oder indirectem Wege bestimmt werden kann.

Bei vielen natürlichen Silicaten kann nun das Wasser in drei, in bezug auf die Constitution des Minerals verschiedenen Formen vorkommen, nämlich als Constitutionswasser, als Krystallwasser und als hygroskopisches Wasser.

Als hygroskopisches Wasser ist diejenige Feuchtigkeit anzusehen, welche das Mineral aus der Luft aufnimmt, deren Menge also je nach dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft, der feinen Zertheilung der Substanz und anderen Umständen wechselt. Diese Wassermenge sollte, wo möglich, getrennt bestimmt, aber bei der Aufstellung der Gesammtanalyse nicht aufgeführt werden.

Unter Krystallwasser versteht man diejenige Wassermenge, welche bei einer gewissen Klasse von Silicaten, den sogenannten Zeolithen, entweicht, wenn man sie im trockenen Zustande, d. h. frei von hygro-

skopischem Wasser, bis auf etwa 340° erhitzt. Diese Silicate sind als wahre Krystallwasser-Verbindungen zu betrachten, ähnlich dem Kupfervitriol, Alaun etc. Giebt also ein Silicat beim Erhitzen bis auf 340° kein Wasser ab, so enthält dasselbe kein Krystallwasser.

Ein Silicat, welches kein Krystallwasser enthält, oder ein solches, welches durch Erhitzen bis auf 340° von demselben befreit wurde, kann dann aber noch beim Glühen Wasser abgeben. Diese Wassermenge wird als Constitutionswasser bezeichnet, d. h. man nimmt an, dass sie dem Silicatmolecül selbst angehört, also mit den Basen, wie Thonerde, Eisenoxyd etc., verbunden oder, nach heutiger Anschauungsweise, als Hydroxyl im Molecül vorhanden ist.

Als Beispiele für das Gesagte mögen folgende Silicatformeln dienen.

Der Natrolith (ein Zeolith) giebt seinen gesammten Wassergehalt unter 300° ab; derselbe enthält also kein Constitutionswasser, und beim Aufstellen der Formel des Minerals wird das Wasser getrennt vom Silicatmolecül geschrieben: $Na_2Al \,.\, AlO \,.\, [SiO_3]_3 \,.\, 2\,H_2O$. Der Skolezit, ein dem Natrolith hinsichtlich der Zusammensetzung nahestehender Zeolith, verliert den letzten Antheil seines Wassers erst beim Glühen, er enthält also einen Theil seines Wassers als integrirenden Bestandtheil des Silicatmolecüls, gemäss der Formel: $CaAl \,.\, Al[OH]_2 \,.\, [SiO_3]_3 \,.\, 2\,H_2O$.

Silicate, welche das gesammte Wasser nur als Constitutionswasser (als Hydroxyl) enthalten, sind z. B. der Karpholith $(Mn, Fe)(Al, Fe)_2 [HO]_4 [SiO_3]_2$ und der Dioptas, H_2CuSiO_4. Ob das Constitutionswasser wie bei dem basischen Silicat Karpholith als Hydroxyl, oder wie bei dem sauren Silicat Dioptas als Wasserstoff im Silicatmolecül aufgeführt wird, soll hier nicht erörtert werden; es ist dies Sache der Mineralogen.

Die Feldspathe, z. B. der Orthoklas, $KAlSi_3O_8$, bieten Beispiele für wasserfreie Silicate.

Sobald es sich also um die Aufstellung der Formel eines Silicats handelt, ist die genaue Bestimmung dieser einzelnen Wassermengen von Wichtigkeit, und es entsteht zuerst die Frage: in welcher Weise ist das Mineral zu trocknen, um nicht durch Bestimmung von anhaftender Feuchtigkeit falsche Wassergehalte zu finden?

Im allgemeinen gilt die Regel, dass die hygroskopische Feuchtigkeit beim Erhitzen auf 100 bis 110° entweicht; das Erhitzen bei 110° hat den Vortheil, dass die Trocknung schneller beendigt ist. Bei diesen Temperaturen können aber gewisse Zeolithe schon Krystallwasser verlieren, was sich an einem ungewöhnlich hohen Wasserverluste zu erkennen giebt. Tritt dieser Fall ein, so erhitzt man das Pulver nochmals, etwa bei 125°, um zu sehen, ob der Wasserverlust mit steigender Temperatur zunimmt. Das Trocknen muss alsdann bei gewöhnlicher Temperatur über getrocknetem Sande geschehen. Man erhitzt feinen Sand in einer Krystallisirschale auf etwa 200°, lässt etwas erkalten

und stellt ihn unter eine Glasglocke. Das fein gepulverte Mineral wird dann in einem verschliessbaren Wägeglase auf ein im Sande stehendes Dreieck bis zur Gewichtsconstanz hingestellt. Der Sand muss natürlich von Zeit zu Zeit aufs neue erhitzt werden. Solchen leicht zersetzbaren Zeolithen kann schon beim Trocknen über Chlorcalcium oder Schwefelsäure Krystallwasser entzogen werden.

Eine andere Schwierigkeit für das richtige Trocknen ist die, dass gewisse blätterige Mineralien, insbesondere die Glimmer, in ihren feinen Capillarspalten das hygroskopische Wasser mit so grosser Zähigkeit festhalten, dass es selbst bei 100 und 110° nicht ausgetrieben wird.

Es kann ferner vorkommen, dass ein Mineral, welches man nach dem Trocknen bei 100° im verschlossenen Tiegel über Schwefelsäure abkühlen lässt, Wasser aus der Schwefelsäure anzieht. Man erkennt dies daran, dass, wenn man den Tiegel nach der ersten Wägung wieder einen Tag lang unter den Exsiccator stellt, bei einer zweiten Wägung eine Gewichtszunahme gefunden wird. Solche Substanzen müssen in einem tarirten Gläschen erhitzt werden, durch welches ein trockener Luftstrom geleitet wird, und müssen im Luftstrome erkalten gelassen werden, wenn man es nicht vorzieht, eine directe Wasserbestimmung zu machen (S. 84).

Wie das Mineral sich aber auch verhalten mag, in allen Fällen pflegt man eine Wasserbestimmung bei 100 oder 110° zu machen, weil dieselbe immerhin gewisse Anhaltspunkte zur Beurtheilung des Silicats bietet. Es verhält sich hiermit wie mit der Bestimmung des Abdampf- und Glührückstandes bei einer Wasseranalyse (vergl. S. 104).

Eine andere Frage ist die, ob die Einwagen für die Bestimmung der übrigen Bestandtheile des Silicats von der auf die eine oder andere Weise vorgetrockneten Probe genommen werden sollen, oder ob es besser ist, das lufttrockene Pulver für die Einwagen zu nehmen und die Resultate auf trockene Substanz umzurechnen. Hillebrand erklärt sich für das letztere Verfahren, weil nach mehrmaligem Oeffnen des Wägeglases das anfänglich trockene Pulver so viel Feuchtigkeit aus der Luft anziehen kann, dass dasselbe zuletzt fast so feucht ist, als wäre es in frischem Zustande eingeschlossen worden.

Die Bestimmung des gesammten Krystallwassers geschieht durch Erhitzen des Pulvers im Luftbade bei 300 bis 350° bis zur Gewichtsconstanz. Häufig giebt auch das Erhitzen bei niedrigeren Temperaturen, z. B. bei 125, 150, 200, 250, 300°, jedesmal bis zur Gewichtsconstanz, Anhaltspunkte für die Erkennung der Natur des Silicats.

Für die Bestimmung des Constitutionswassers, also des in der Glühhitze entweichenden Wassers, giebt es mehrere Methoden. Man bestimmt hierbei gewöhnlich den Gesammtwassergehalt und zieht

etwa gefundenes hygroskopisches Wasser und Krystallwasser ab. Was das Glühen im Platintiegel über dem Gebläse und die Ermittelung des Gewichtsverlustes anlangt, so ist dabei zu bemerken, dass diese Operation nur bei Substanzen statthaft ist, welche frei sind von Kohlensäure, Schwefel, Chlor, Fluor und organischen Stoffen, sowie von oxydirbaren Bestandtheilen, wie Eisenoxydul, Manganoxydul. Eine einfache directe Methode zur Wasserbestimmung, von Brush und Penfield, wurde S. 86 beschrieben.

Die Methoden zur directen Bestimmung des Wassers und die Apparate sind einfach, wenn das Silicat das Wasser durch Glühen abgiebt und keine sonstigen flüchtigen Bestandtheile enthält. Muss das Silicat aber in der Glühhitze durch einen Schmelzfluss zersetzt werden, um das Wasser abzugeben, oder entweicht gleichzeitig Kohlensäure, Fluor etc., so werden die Verfahren umständlicher.

Glühen ohne Schmelzfluss. Man erzeugt in der Mitte einer etwa 24 cm langen, 10 cm weiten, schwer schmelzbaren Röhre durch Aufblasen eine geringe Erweiterung zur Aufnahme der Substanz. Vor dieselbe bringt man zwischen Glaswolle eine kurze Schicht von Bleioxyd und Bleisuperoxyd (s. S. 85) für den Fall, dass das Silicat Pyrit enthält, und befestigt ein gewogenes U-förmiges Chlorcalciumrohr mittelst Korkstopfen in dem Rohrende, welches die Bleioxydschicht enthält. Letztere wird im trockenen Luftstrome getrocknet (S. 85), wobei das gewogene Chlorcalciumrohr, so lange diese Operation dauert, durch ein anderes, nicht gewogenes ersetzt wird. Alsdann bringt man das Silicatpulver in die erweiterte Stelle des Glasrohres, erhitzt diese mit directer Flamme und treibt die Wasserdämpfe durch den Luftstrom in das gewogene Chlorcalciumrohr. Das Erhitzen kann schliesslich, wenn nöthig, mit dem Gebläse geschehen. Bei dieser Operation lassen sich auch kleinere Mengen von Kohlendioxyd bestimmen, indem man an das Chlorcalciumrohr noch ein gewogenes Natronkalkrohr anschliesst (Jannasch).

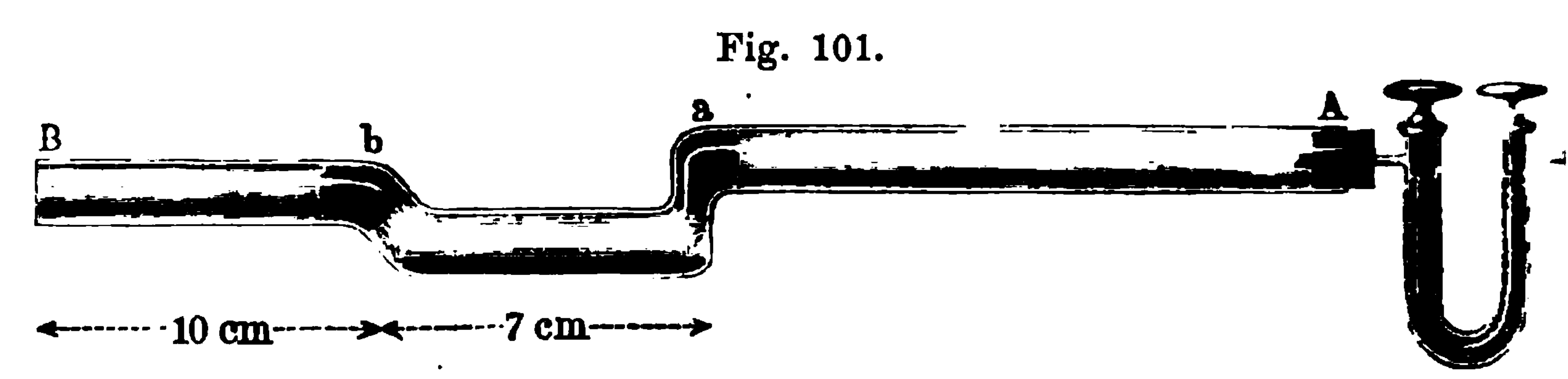
Glühen unter Zusatz von Schmelzflüssen. Gewisse Silicate geben ihr Constitutionswasser erst ab, wenn man sie mit Aufschliessungsmitteln bei hoher Glühhitze zersetzt, z. B. Turmalin, Vesuvian. Als allgemein anwendbares Aufschliessungsmittel empfiehlt P. Jannasch entwässerten Borax und als einfachen Zersetzungsapparat eine 33 cm lange, 12 bis 14 mm weite, starkwandige Glasröhre, welche, wie in Fig. 101 (a. f. S.) dargestellt, vor dem Gebläse gebogen wird[1]). Die Stelle bei *a* ist so gestaltet, dass der zwischen den beiden Knieen liegende Theil einen stark verengten Gang darstellt, in welchen man einen Pfropfen von Glaswolle presst. In den mittleren Theil zwischen *a* und *b* bringt man 1,5 bis 2 g wasserfreien gepulverten Borax (s. unten) und füllt die Stelle bei *b* mit einem Glaswollpfropfen aus. Nachdem

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 8, 352 (1895); 11, 37 (1896).

man das Rohr durch Klemmen befestigt hat, muss zunächst der Borax vollständig getrocknet werden. Hierzu umgiebt man den mittleren Rohrtheil mit einem als Luftbad dienenden Cylinder aus dünner Asbestpappe, durch welchen ein Thermometer so eingeführt wird, dass dessen Kugel das Glas berührt, und erhitzt nun, unter Durchleiten eines trockenen Luftstromes von *B* her, eine halbe Stunde auf 270 bis 280°, wobei das Ende *A* mit einem nicht gewogenen Chlorcalciumrohre versehen ist.

Nach dem vollständigen Erkalten im Luftstrome zieht man den Glaswollpfropfen bei *b* heraus, bringt mit Hülfe eines zusammengerollten glatten Stückes Papier und einer Federfahne 0,5 bis 1 g des (eventuell über Sand getrockneten, S. 627) Silicats zu dem Boraxpulver und mischt die beiden Substanzen so gut wie möglich durch rüttelndes Bewegen des Rohres. Der Glaswollpfropfen wird wieder an seine Stelle bei *b* gebracht, das Chlorcalciumrohr bei *A* durch ein gewogenes ersetzt und ersteres als Schutzrohr gegen von aussen eindringende Feuchtigkeit angefügt. Man leitet nun wieder den Luftstrom durch den

Fig. 101.



Apparat, erhitzt zuerst die Stelle bei *a* vorsichtig mit der directen Flamme und bringt allmählich das Boraxgemisch zum Schmelzen. Erscheinen in der sonst klaren Schmelze einige Stellen trübe, was auf unvollständige Mischung deuten würde, so erhitzt man diese Stellen kurze Zeit mit der Gebläseflamme. Wenn man das zwischen *a* und *A* sich condensirende Wasser von Zeit zu Zeit durch eine besondere Flamme in das Chlorcalcium übertreibt, so erkennt man, nachdem das Glas wieder abgekühlt ist, ob sich noch Wasserdampf entwickelt oder nicht. Ist die Zersetzung beendet, so entfernt man das Chlorcalciumrohr, bevor man das Erhitzen unterbricht, weil das Rohr beim Abkühlen sogleich zerspringt. Ueber Wägen von Absorptionsröhren vergleiche Bd. I, S. 532.

Zur Bereitung des Boraxpulvers erhitzt man reinen krystallisirten Borax in einem grösseren Platintiegel oder einer Schale, bis ein kleiner Theil zu Glas geschmolzen ist. Das nicht geschmolzene Pulver wird fein zerrieben und nochmals 15 Minuten lang unter Umrühren bei schwacher Rothgluth erhitzt, um alles Wasser auszutreiben. Man bewahrt das Pulver im Schwefelsäure-Exsiccator auf und am besten in nicht zu grossem Vorrath, weil nach längerem Aufbewahren ein erneutes Ausglühen nöthig wird.

Enthält das Silicat Fluor, so bringt man in den Theil *aA* eine

7 bis 8 cm lange Schicht von grobkörnigem Bleichromat oder von geschmolzenem und gepulvertem Bleioxyd. Diese Schicht muss dann während des Trocknens des Boraxpulvers ebenfalls bei 270 bis 280° erhitzt werden. Während der Wasserbestimmung muss die Schicht durch eine untergestellte Flamme so weit erwärmt werden, dass sich kein Wasser darin condensiren kann. Was S. 629 über gleichzeitige Kohlensäurebestimmung gesagt wurde, gilt auch für diese Methode.

Um grössere Mengen von Fluor, z. B. im Topas, zurückzuhalten, genügt das vorhin genannte Verfahren nicht, sondern das Silicat muss alsdann mit dem Bleioxyd gemengt werden, wobei letzteres zugleich als Aufschliessungsmittel dient. Man führt die Aufschliessung nach der Methode von Jannasch [1]) aus, am besten in einem gewöhnlichen Kugelrohre aus schwer schmelzbarem Glase. Das in die Kugel gefüllte, chemisch reine Bleioxyd, etwa die sechsfache Menge der Substanz, wird, wie S. 630 der Borax, zuerst getrocknet, wobei eine zwischen Chlorcalciumrohr und der Kugel befindliche Schicht von Bleioxyd mitgetrocknet wird. Danach wird das Silicatpulver in die Kugel gefüllt (0,5 bis 0,6 g) und im übrigen verfahren, wie S. 630 beschrieben wurde.

Auf die vollständige Austrocknung des Apparates, des Bleioxyds, des Luftstromes und am besten auch der Gummischläuche ist natürlich zur Erlangung genauer Resultate die grösste Sorgfalt zu verwenden. Das Topaspulver wird vor der Abwägung wenigstens sechs Stunden lang über trockenem Sand, Kaliumhydroxyd oder Schwefelsäure stehen gelassen.

Die Wasserbestimmung mittelst Aufschliessen durch Alkalicarbonat erfordert theure Platinapparate. E. Ludwig [2]) benutzte ein ausgebauchtes Platinrohr, L. Sipöcz [3]) ein Platinschiffchen mit übergreifendem Deckel, welches in einem von innen glasirten Porzellanrohre erhitzt wird, wobei sich also der Verlauf der Operation nicht beobachten lässt. Man erhitzt etwa viermal so viel Kaliumnatriumcarbonat, als man Silicat anwenden will, im Platintiegel sehr stark, lässt auf 50 bis 60° abkühlen, mischt das abgewogene Silicatpulver hinzu, bringt die Mischung in ein geräumiges Platinschiffchen und dieses, mit einem lose schliessenden Deckel bedeckt, in die Mitte eines Porzellanrohres. Das Porzellanrohr wird in einem Luftbade eine Stunde lang auf 130° erhitzt, wodurch nach den Versuchen von Sipöcz eine vollständige Austrocknung des Alkalicarbonats stattfinden soll. Danach wird das Porzellanrohr in einem Verbrennungsofen, dessen Flammen direct auf das Rohr einwirken, allmählich zum Glühen erhitzt und eine halbe Stunde auf schwacher Rothgluth erhalten, während ein trockener Luftstrom den Wasserdampf in ein U-Rohr überführt,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 6, 168 (1894). — [2]) Mineralog. Mitth. von G. Tschermak 1875, S. 211. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 207 (1878).

welches mit concentrirter Schwefelsäure benetzte Glasperlen enthält. Man kann gegen die Methode einwenden, dass beim Trocknen des Gemisches von Alkalicarbonat und dem Silicate bei 130° letzteres je nach seiner Natur Wasser abgeben kann, welches also nicht gewogen wird, abgesehen davon, dass es zweifelhaft ist, ob das Alkalicarbonat, wenn es während der Mischoperation Feuchtigkeit angezogen hat, diese bei 130° wieder abgiebt (Vergl. S. 89). Der erstgenannte Einwand fällt natürlich bei Silicaten ohne Krystallwassergehalt fort.

Fig. 102.

F. A. Gooch[1]) hat für die Aufschliessung mit Alkalicarbonat zum Zweck der directen Wasserbestimmung einen besonderen Platinapparat construirt, welcher in Fig. 102 skizzirt ist. Ein langer, enger, schwach conischer Platintiegel ist an seinem oberen Ende etwas conisch verengert und der Rand so umgekrämpt, dass er aussen eine Rinne *a* bildet, in welcher der als Deckel dienende, ebenfalls aus Platin bestehende Aufsatz *bc* ruht. Letzterer ist an seinem oberen Ende *c* an ein T-Stück aus Bleiglas angeschmolzen, dessen horizontaler Rohransatz *d* mittelst Gummistopfen mit dem Absorptionsrohre *e* verbunden wird. Zur Einführung von Luft in den Apparat dient ein dünnes Platinrohr, dessen unteres, schwach gekrümmtes Ende bis in die Mitte des Tiegels hineinragt, und dessen oberes Ende an ein Glasrohr aus Bleiglas *f* angeschmolzen ist. Die luftdichte Verbindung zwischen letzterem und dem T-Stück wird durch das Schlauchstück *g* hergestellt.

Ausführung des Versuches. Man mischt das Silicat im Tiegel mit nicht mehr als 3 bis 4 g vollkommen entwässertem, reinem Natriumcarbonat, hängt den Tiegel mit der Krämpe in einen mit starkem Platindraht überspannten kleinen Stativring und setzt den Aufsatz auf. Nachdem man das Luftzuführungsrohr unter Zwischen-

[1]) Americ. Chem. Journ. 2, 247 (1880).

schaltung eines Trockenapparates mit einem Gasometer und das horizontale Austrittsrohr mit einem mit concentrirter Schwefelsäure beschickten, nicht gewogenen Kugelapparate verbunden hat, füllt man die Krämpe des Tiegels mit fein gepulvertem, wasserfreiem Natriumwolframat. Alsdann stellt man den unteren Theil des Tiegels in kaltes Wasser und bringt das Natriumwolframat durch eine darauf gerichtete Gebläseflamme zum Schmelzen. Beim Entfernen der Flamme erstarrt das Salz und bildet nun einen luftdichten Verschluss, wie man am Stande der beim Abkühlen etwas zurückgetretenen Schwefelsäure erkennt.

Da der Apparat in der Regel nur zur Bestimmung des über 100 bis 110° entweichenden Wassers dient, so erhitzt man ihn zunächst je nach Umständen mehrere Stunden lang in einem Luftbade auf diese Temperatur. Dies geschieht, indem man den Apparat in seiner Stellung belässt und ein Luftbad, dessen Deckel mit einer dem Tiegeldurchmesser entsprechenden Oeffnung versehen ist, so befestigt, dass der Tiegel bis zur Krämpe sich innerhalb des Luftbades befindet. Während des Erhitzens leitet man einen Luftstrom durch den Apparat.

Nach erfolgter Trocknung schaltet man ein gewogenes Chlorcalciumrohr zwischen das Austrittsrohr *d* und den Schwefelsäureapparat und bringt das Alkalicarbonatgemisch allmählich zum Schmelzen, während ein langsamer Luftstrom fortwährend den Apparat durchstreicht, welcher auch bis zum Erkalten unterhalten wird, wonach das Chlorcalciumrohr zurückgewogen wird. Um den Apparat aus einander zu nehmen, löst man die Verbindung bei *g*, zieht das Platinrohr aus dem Tiegel heraus und erhitzt das Wolframat wieder zum Schmelzen. Letzteres lässt sich durch heisses Wasser leicht ganz entfernen.

Bemerkungen. Hillebrand hat den beschriebenen Apparat mit einigen Abänderungen für die Wasserbestimmung bei seinen zahlreichen Silicatanalysen mit Erfolg benutzt. Die erwähnten Abänderungen sind rein technischer Natur. Schon Gooch hatte angegeben, dass in speciellen Fällen, wo Gummi nicht zur Abdichtung bei *g* verwendbar ist, das dünne Platinrohr direct an den oberen Theil des gläsernen T-Stückes angeschmolzen werden muss. Hillebrand hält mit Recht die Verschmelzung von Platintheilen des Apparates mit Glastheilen für unzweckmässig. Das T-Stück kann nur aus bleireichem Glase hergestellt werden, damit die Schmelzstellen beim Abkühlen nicht abspringen. Er hat deshalb den Aufsatz mit dem T-Stück ganz aus Platin herstellen und das dünne, zur Einführung der Luft dienende Platinrohr oben mit dem verticalen Theile des T-Stückes verlöthen lassen. Hierdurch wird der Apparat bei einem Gewicht von 88 g allerdings viel theurer als der von Gooch, dessen Platintheile nur 48 g wiegen. Da die Wärmeleitung bei dem ganz aus Platin bestehenden Apparate grösser ist, so müssen die zum Eintritt und Austritt der Luft dienenden Röhren genügend lang sein (13,5 bezw. 12 cm), damit die

Stopfen und andere Verbindungstheile nicht verbrennen. Von den Dimensionen des Apparates, welche in der citirten Mittheilung von Gooch ausführlich angegeben sind, mögen hier nur die hauptsächlichsten erwähnt werden: der Tiegel fasst 22 ccm und hat 9 cm Höhe, sein mittlerer Durchmesser beträgt etwa 1,8 cm, der Aufsatz ist 5 cm hoch. Der Platinaufsatz ist 6 mm weit, das enge Platinrohr 2 mm; letzteres ist 13 cm lang. Das Natriumwolframat muss frei von Arsen sein, da sonst der Tiegel bald zerstört wird. Gooch erwähnt, dass der untere Theil des Tiegels bis zur Weissgluth erhitzt werden kann, ohne das Wolframat zu schmelzen. Hillebrand bedient sich zum Erhitzen eines ringförmigen Gasbrenners, welcher mit Luft gespeist werden kann. Nach diesem Autor leidet der Apparat an dem Uebelstande, dass er bei hohen Temperaturen für die Verbrennungsgase durchlässig ist. Es ist dies ein Punkt von grosser Wichtigkeit, wo es sich um Bestimmung geringer Wassermengen handelt. Sipöcz hatte sein Porzellanrohr auf dieses Verhalten geprüft und gefunden, dass dasselbe keinen Wasserdampf durchlässt. Beim Platintiegel ist der Fehler aber ebenfalls kaum merklich, wenn man das Erhitzen nicht länger als nöthig fortsetzt und die Vollhitze zum Schluss nur einige Minuten dauern lässt. Will man den Fehler gänzlich ausschliessen, so muss man den Tiegel durch schmelzendes Natriumcarbonat erhitzen, welches sich in einem äusseren Platintiegel befindet, wodurch indess die Wände beider Tiegel sehr leiden.

Das S. 633 erwähnte Austrocknen bei 100 bis 110° ist nöthig, weil beim Schmelzen des Wolframats leicht Wasserdämpfe aus den Flammengasen ins Innere des Tiegels gelangen können. Es ist deshalb auch nicht gut möglich, die hygroskopische Feuchtigkeit der Substanz mit zu bestimmen.

Kohlenstoff.

Qualitativer Nachweis.

Der Kohlenstoff wird, sowohl in freiem Zustande als auch in seinen Verbindungen, immer in der Form von Kohlendioxyd nachgewiesen, von dessen weiter unten beschriebenen Reactionen die am meisten angewandte die Einwirkung auf Kalkwasser, also die Bildung von Calciumcarbonat ist. Seine schwarze Farbe (der Diamant bleibt hier ausser betracht), seine Unlöslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln und seine Verbrennlichkeit sind Eigenschaften, welche in den meisten Fällen den als solchen vorliegenden Kohlenstoff erkennen lassen, den entscheidenden Nachweis liefert aber nur das bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd in seinen Reactionen; denn, wie in Bd. I, S. 528, 541 erwähnt und im Nachstehenden weiter gezeigt wird, sind gewisse Kohlenstoffmodificationen löslich, und andere, graphitartige, sind unter gewöhnlichen Umständen sehr schwer verbrennlich. Bezüglich der Einwirkung von Lösungsmitteln muss ferner daran erinnert werden, dass dieselben den Kohlenstoff aus gewissen Verbindungen (Carbiden) in Form von flüchtigen Kohlenwasserstoffen austreiben, so dass der Kohlenstoff in solchen Verbindungen gänzlich übersehen werden könnte, wenn nicht der Nachweis durch Verbrennung und Bildung von Kohlendioxyd geführt wird (vergl. Bd. I, S. 528, 541).

Die Widerstandsfähigkeit des Kohlenstoffs gegen Chlor, namentlich gegen nascirendes, ist nicht so gross, wie man früher annahm. So ist es eine bekannte Thatsache, dass die dichteste Retortenkohle als Anode bei der Herstellung von Chlor und Natriumhydroxyd auf elektrolytischem Wege vom nascirenden Chlor unter Bildung von Chlorkohlenstoff angegriffen wird. Zu den Fehlerquellen, aus welchen Verluste bei der Bestimmung des Kohlenstoffs nach der Chlormethode entstehen (Bd. I, S. 535), rechnet R. Lorenz[1]) ebenfalls die Bildung von Chlorkohlenstoffen durch Einwirkung des Chlors auf den äusserst fein vertheilten Kohlenstoff.

Die Oxydation des Kohlenstoffs zu Kohlendioxyd wird ausser durch Verbrennung in der Luft, oder bei Graphit im Sauerstoff, auch durch

---

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1893, S. 636.

Erhitzen mit Sauerstoff abgebenden Substanzen, wie Kupferoxyd, Bleichromat, bewirkt, Operationen, welche für die Elementaranalyse organischer Substanzen von grosser Wichtigkeit sind; ferner, auf nassem Wege, durch Erhitzen mit einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure, wie Bd. I bei der Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen beschrieben wurde:

$$3\,C + 4\,CrO_3 + 6\,H_2SO_4 = 3\,CO_2 + 2\,Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O.$$

Während beim Erhitzen des Kohlenstoffs mit Kupferoxyd etc. das gebildete Kohlendioxyd als solches entweicht, bildet sich beim Erhitzen mit Kaliumnitrat bis zur Schmelztemperatur Kaliumcarbonat.

Concentrirte Schwefelsäure oxydirt den Kohlenstoff in der Hitze ebenfalls zu Kohlendioxyd, welches gemengt mit Schwefeldioxyd entweicht:

$$C + 2\,H_2SO_4 = CO_2 + 2\,SO_2 + 2\,H_2O.$$

Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten.

Da die Verwendung des Kohlenstoffs in der Technik, namentlich zu elektrischen Zwecken, häufig Veranlassung zu der Frage giebt, ob ein Material aus der einen oder anderen Art oder aus einem Gemenge von verschiedenen Kohlenstoffarten oder Kohlenarten besteht, so haben Ed. Donath und B. M. Margosches[1]), auf grund der schon vorliegenden analytischen Daten versucht, diese Frage auf chemischem Wege zu lösen. Obschon ihre Versuche schon zu einigen Unterscheidungsmerkmalen geführt haben, ist die Frage doch noch weit von einer befriedigenden Lösung entfernt.

Kohlenstoff und Kohle. In mehr oder weniger reiner Form kommt der Kohlenstoff in der Natur nur, ausser als Diamant, als Graphit vor. Amorpher reiner Kohlenstoff, als dessen Repräsentanten man den Russ betrachten kann, findet sich in der Natur nicht vor.

Zwischen dem natürlichen Graphit und dem Russ stehend sind als specifische Kohlenstoffarten zu betrachten der Koks (Steinkohlenkoks, Petrolkoks) und die Retortenkohle; letztere auch Retortengraphit genannt, unterscheidet sich, wie weiter unten gezeigt wird, in ihrem Verhalten gegen Oxydationsmittel vom natürlichen Graphit.

Unter der Bezeichnung Kohle fasst man die natürlich vorkommenden, an gebundenem Kohlenstoff reichen Producte, wie Anthracit, Steinkohle und Braunkohle zusammen, und rechnet dazu die durch trockene Destillation organischer Substanzen erhaltenen kohlenstoffreichen Rückstände, wie Holzkohle, Zuckerkohle, Blutkohle, Knochenkohle etc. Die genannten Kohlenstoff- und Kohlenarten verhalten sich nun gegen oxydirende Lösungsmittel wie folgt:

---

[1]) Chem. Ind. 1902, S. 226.

1. Verhalten gegen concentrirte Salpetersäure (spec. Gewicht 1,40.) Braunkohle, Steinkohle, Anthracit, Holzkohle, Zuckerkohle und Russ verschiedener Provenienz werden beim Kochen mit der Säure mehr oder minder leicht zersetzt. Es entsteht dabei eine intensiv granat- bis braunrothe Lösung, während ein Rückstand hinterbleibt, welcher sich nach dem Abfiltriren gegen Alkalien, je nach der Abstammung, verschieden verhält. Die Lösungen werden durch Ammoniak meist intensiv dunkler gefärbt und geben mit Chlorcalcium und mit Bleiacetat flockige, meist dunkelbraune Niederschläge.

Koke, sofern sie bei hinreichend hoher Temperatur erhalten wurden, Retortenkohle, wie auch Graphit, sowohl natürlicher als auch künstlicher, geben bei der genannten Behandlung keine gefärbte Lösung.

Bezüglich der vorhin genannten, angreifbaren Kohlenarten ist zu bemerken, dass nach Versuchen von H. Moissan [1]) amorpher Kohlenstoff sich in rauchender Salpetersäure bei 40° vollständig löst, so dass durch diese Behandlung Graphit von amorpher Kohle gereinigt werden kann.

2. Verhalten gegen ein Gemisch von concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1,40) und concentrirter Schwefelsäure (spec. Gewicht 1,845). Durch anhaltendes Kochen mit einem Gemisch aus gleichen Theilen dieser Säuren oder aus 3 Thln. Schwefelsäure und 5 Thln. Salpetersäure lösen sich Holzkohle, Zuckerkohle, Russ aus Naphtalin, Anthracit, Retortenkohle, Steinkohle, Koks, Petrolkoks und Graphite verschiedener Herkunft vollständig auf.

Die „Kohlen" lösen sich am schnellsten, die Koke am langsamsten, wobei häufiges Erneuern des Säuregemisches erforderlich ist.

Von den Graphiten, welche hinsichtlich der Dauer der Behandlung zwischen den Kohlen und den Koken liegen, sind einige Sorten, wie böhmischer und mährischer, widerstandsfähiger als andere, z. B. Ceylon-Graphit.

3. Verhalten gegen alkalische Kaliumpermanganatlösung. Kocht man Braun- oder Steinkohle mit concentrirter Kalilauge und fügt so lange gepulvertes Kaliumpermanganat hinzu, bis dasselbe nicht mehr zersetzt wird, die Lösung also dauernd gefärbt ist, so lässt sich in derselben Oxalsäure nachweisen. Man verdünnt mit Wasser, reducirt das überschüssige Permanganat (z. B. durch Natriumformiat), filtrirt das Mangansuperoxyd ab und fügt zu der mit Essigsäure angesäuerten, erwärmten Lösung Chlorcalciumlösung, wodurch ein reichlicher Niederschlag von Calciumoxalat entsteht. Holzkohle und Anthracit geben bei dieser Behandlung nur geringe Niederschläge. Koke geben ebenfalls nur sehr geringe Mengen von Oxalat und zwar um so weniger, je höher die Temperatur bei ihrer Herstellung war.

---

[1]) Le four électrique, deutsch von Th. Zettel, Berlin 1897.

Graphit giebt unter denselben Umständen keine Oxalsäure.

Die Bildung der Oxalsäure erklärt sich aus dem Gehalt der betreffenden Substanzen an Kohlenwasserstoffen, von welchen Koks und Holzkohle um so weniger enthalten, je höher sie erhitzt wurden, während die Kohlen, mit Ausnahme des Anthracits, der dem Koks ähnlich sich verhält, reicher an Kohlenwasserstoffen sind. Ed. Donath und H. Ditz[1]) haben gezeigt, dass die meisten organischen Substanzen, sofern sie noch zwei Kohlenwasserstoffreste enthalten, beim Kochen mit stark alkalischer Kaliumpermanganatlösung vorwiegend Oxalsäure geben.

4. Kaliumhypobromit (bromirte Lauge, wie sie im Azotometer benutzt wird) löst alle Arten von Braunkohle schon bei gewöhnlicher Temperatur bei anhaltender Behandlung, eventuell unter Zurücklassung eines mineralischen Rückstandes, vollständig auf. Steinkohle wird bei gewöhnlicher Temperatur nur theilweise, jedoch mit relativ bedeutend intensiverer Färbung gelöst, während der grösste Theil ungelöst bleibt, selbst bei nachträglichem Erwärmen. Holzkohle verhält sich ähnlich wie Steinkohle.

5. Als specielle Reaction auf Graphit ist die von B. C. Brodie[2]) angegebene Bildung von Graphitsäure zu nennen. Mischt man 1 Thl. Graphit mit 3 Thln. Kaliumchlorat und so viel concentrirter Salpetersäure, dass eine flüssige Masse entsteht, und erhitzt tagelang auf dem Wasserbade, so verwandelt sich der Graphit in ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches in reinem Wasser wenig, in säurehaltigem Wasser unlöslich ist. Zur vollständigen Umwandlung ist mehrmalige Behandlung der mit Wasser gewaschenen und bei 100° wieder getrockneten Masse nöthig. Das Pulver liefert beim Erhitzen unter bedeutender Volumzunahme einen schwarzen Rückstand von Pyrographitoxyd Berthelot[3]) hat diese Reaction, welche nur der natürliche, nicht aber der im Gusseisen enthaltene Graphit zeigt, benutzt, um Graphit neben Kohle nachzuweisen, da letztere bei der Oxydation in einen braunen, löslichen Körper umgewandelt wird.

6. Eine andere charakteristische Reaction für Graphite ist nach W. Luzi[4]) folgende: Erhitzt man gewisse natürliche Graphite, nachdem man sie in grob gepulvertem Zustande mit rother rauchender Salpetersäure (spec. Gewicht 1,52 bis 1,54) befeuchtet hat, auf dem Platinblech zur Rothgluth, so tritt ein starkes Aufblähen der Substanz ein. Behandelt man erbsengrosse Graphitstückchen in dieser Weise, so entstehen lange, wurmähnliche Gebilde von sehr geringem specifischem Gewicht. Ist diese merkwürdige Reaction als eine charakteristische für Graphit anzusehen, so müssen die bis dahin unter dem

---

[1]) Journ. f. prakt. Chem. [N. F.] 60, 566 (1899). — [2]) Ann. Chem. Pharm. 114, 6 (1860). — [3]) Ann. Chim. et Phys. [4] 19, 392 (1870). — [4]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 24, 4085 (1891); 25, 214, 1378 (1892).

gemeinsamen Namen Graphit zusammengefassten Kohlenstoffarten in zwei Gruppen getheilt werden, da eine grosse Anzahl der von Luzi untersuchten Graphite die Reaction nicht giebt. So wurde z. B. die Erscheinung bei Graphiten aus Ceylon beobachtet, bei einem Graphit aus Passau nicht. Luzi nennt die Modification, welche die Salpetersäurereaction nicht giebt, Graphitit.

Die durch die Salpetersäure veränderte Masse ist so leicht, dass sie auf Wasser, auch nach dem Umrühren, schwimmt, während die nicht angreifbaren Modificationen untersinken. Man hat also hierin ein Mittel zur Trennung beider Sorten Graphit.

Luzi hat mehr als 30 Graphitsorten mit der Salpetersäurereaction geprüft, von welchen etwa die Hälfte die genannte Erscheinung zeigte. Bezüglich der Einzelheiten muss auf die Originalarbeiten verwiesen werden.

7. Beim Schmelzen von Graphit mit Natriumsulfat im Platintiegel wird letzteres so wenig reducirt, dass der wässerige Auszug der Schmelze kaum eine Sulfidreaction mit Bleipapier giebt, während Kokspulver, in derselben Weise behandelt, stark reducirend wirkt. Dieses Verhalten kann also zum Nachweise von Kokspulver neben Graphitpulver dienen, vorausgesetzt, dass keine der unter 1. angeführten Kohlenarten zugegen ist, deren Gegenwart sich aber durch das dort beschriebene Verhalten gegen Salpetersäure erkennen lässt.

8. Holzkohle löst sich bei anhaltendem Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd und Bildung einer rothbraunen Lösung vollständig auf. Steinkohle entwickelt dieselben Gase, löst sich aber nicht vollständig auf. Donath und Margosches lassen es allerdings unentschieden, ob nicht bei verlängerter Einwirkung doch vollständige Lösung eintritt.

9. Das Vorhandensein oder Fehlen von Kohlenwasserstoffen, welches die Grundlage zur Unterscheidung der unter 3. erwähnten Producte bildet, lässt sich auch in der Weise benutzen, dass man die Kohlen bei Luftabschluss erhitzt. Graphit, Koks und Holzkohle geben dabei keine Entgasungsproducte, Anthracit sehr wenig, während Steinkohle und Braunkohle Producte der trockenen Destillation liefern, welche in qualitativer Beziehung wesentlich verschieden sind.

10. Der Stickstoffgehalt unterscheidet Holzkohle, Steinkohle, Anthracit, Koks von Graphit und amorpher Kohle (Russ, Zuckerkohle). Durch Erhitzen mit metallischem Kalium und den Nachweis der gebildeten Cyanverbindungen (s. diese) wird der Stickstoff erkannt.

11. Der durch unvollständige Verbrennung von Theer oder Naphtalin dargestellte Russ, sowie auch gewöhnlicher Ofenruss, enthält, falls er nicht einem Reinigungsprocess, z. B. durch Glühen bei

Luftabschluss, unterworfen wurde, theerartige Bestandtheile, welche sich durch Petroleumäther extrahiren lassen. Donath und Margosches beobachteten, dass ein solcher aus Ofenruss und Lampenruss erhaltener Extract farblos und ohne Fluorescenz ist, während aus Theer oder aus Naphtalin erzeugter Russ eine gelbliche Lösung mit starker Fluorescenz giebt. Durch dieses Verhalten lassen sich die letzteren Arten Russ daher neben Graphit, Holzkohle oder Kokspulver nachweisen.

Ueber mikroskopische Nachweisung von Kohlenstoffarten siehe J. Wiesner [1]).

Wie eingangs erwähnt, ist das vorliegende analytische Material noch ziemlich lückenhaft; dasselbe bietet indess schon einige Anhaltspunkte zur Unterscheidung der Kohlenstoff- und Kohlenarten. So kann das Kochen mit concentrirter Salpetersäure (1) dazu dienen, um Graphit von amorphem Kohlenstoff oder von Anthracit, sowie um Holzkohle neben Koks zu unterscheiden. Anthracit unterscheidet sich vom Graphit durch die Bildung von Oxalsäure, wenn auch in sehr geringer Menge, bei der Behandlung mit alkalischer Permanganatlösung (3). Die Bildung von Graphitsäure (Brodie'sche Reaction, 5) gestattet, Graphit von Kohle, z. B. von Retortenkohle, zu trennen. Die Luzi'sche Reaction mit rauchender Salpetersäure (6) lässt Graphitsorten verschiedener Provenienz neben einander erkennen, während Graphit und Koks sich durch Reduction des schmelzenden Natriumsulfats (7) von einander unterscheiden. Mittelst des Petroleumäther-Extractes (11) sind Russe verschiedener Darstellung zu erkennen.

Eine Zumischung von Kokspulver zu Retortenkohle kann durch die angeführten Reactionen nicht erkannt werden; indessen würde in diesem Falle der aus dem Koks stammende Aschengehalt bezw. der relativ hohe Gehalt der Asche an Sulfaten Anhaltspunkte geben. Ebenso wenig genügen die genannten Reactionen, um natürlichen Graphit von elektrischem, wie er sich z. B. an den Kohlenspitzen der Bogenlampen bildet, zu unterscheiden.

Quantitative Bestimmung des freien Kohlenstoffs.

Die gewichtsanalytische Bestimmung des freien Kohlenstoffs geschieht allgemein durch Verbrennung zu Kohlendioxyd. In Gemengen mit Substanzen, welche sich beim Glühen an der Luft nicht verändern, wird die Menge des Kohlenstoffs am einfachsten durch den Gewichtsverlust ermittelt, welchen die Substanz beim Glühen erleidet.

Soll die Bestimmung durch Wägung des gebildeten Kohlendioxyds erfolgen, so verbrennt man den Kohlenstoff entweder auf trockenem

[1]) Monatsh. f. Chem. 1892, S. 371.

Wege nach Art der organischen Elementaranalyse (s. diese, sowie Bd. I, S. 69, 540, 574) oder auf nassem Wege mit Chromsäure und Schwefelsäure (s. Bd. I, S. 529).

Zur gasvolumetrischen Bestimmung kann freier Kohlenstoff mit Chromsäure-Schwefelsäure oxydirt und das Kohlendioxyd in derselben Weise gemessen werden, wie dies für kohlenstoffhaltiges Eisen in Bd. I, S. 548 beschrieben wurde. Der Zusatz von Quecksilber zu dem Säuregemisch fällt in diesem Falle fort. Das Messen des Gases vor und nach der Absorption des Kohlendioxyds kann natürlich auch in einer einfachen Hempel'schen Bürette geschehen.

Aus einem Gemenge mit Schwefel, wie man es z. B. bei der Analyse des Schiesspulvers nach dem Auswaschen des Salpeters erhält, kann man den Kohlenstoff durch Extraction des Schwefels mit Schwefelkohlenstoff oder Schwefelammonium isoliren. Genügt die Wägung auf tarirtem Filter, so wäscht man den überschüssigen Schwefelkohlenstoff mit Alkohol bezw. das Schwefelammonium mit Wasser aus und trocknet den Kohlenstoff bei 100°. Handelt es sich um eine genaue Bestimmung durch Verbrennen, so filtrirt man auf Asbest im Filterröhrchen oder im Goochtiegel und bringt den Asbest sammt dem Kohlenstoff entweder zur Verbrennung auf trockenem Wege in das Glasrohr (Bd. I, S. 69, 540, 574) oder zur Verbrennung auf nassem Wege in den Kolben (Bd. I, S. 529).

Bestimmung des Kohlenstoffs in den Carbiden.

Hierüber ist das Allgemeine S. 635 und das Besondere in Bd. I, S. 528 bis 557 (Eisen, Stahl), 574 (Aluminium), 580 (Ferroaluminium), 645 (Ferrochrom) gesagt worden. Bei der Analyse des Calciumcarbids kommt es praktisch nur auf die Bestimmung des beim Behandeln mit Wasser entwickelten Acetylens an (s. Bd. I, S. 799). Ueber Siliciumcarbid s. Carborundum S. 624.

Kohlenoxyd.

Qualitativer Nachweis.

Das Kohlenoxyd ist ein farb- und geruchloses Gas vom spec. Gewicht 0,9678 (Luft = 1); 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° Breite im Meeresniveau 1,25058 g (Landolt-Börnstein's Tabellen, 1894). 1 Vol. Wasser löst bei t^0 nach Bunsen:

$$0{,}032874 - 0{,}00081632\, t + 0{,}00001642\, t^2 \text{ Vol. CO},$$

also

$$0{,}02312 \text{ Vol. bei } 20^0.$$

Alkohol löst zwischen 0° und 25° nach Carius 0,20443 Vol.; Alkalilaugen, sowie Alkalipyrogallatlösung lösen es nicht; es bleibt

daher bei Gasanalysen nach der Absorption von Kohlendioxyd und Sauerstoff im Gasreste zurück. Das Gas verbrennt an der Luft mit blauer Flamme zu Kohlendioxyd:

$$CO + O = CO_2.$$

Leitet man Kohlenoxyd durch eine Lösung von Palladiumchlorür, so wird schwarzes Palladium abgeschieden:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = Pd + 2\,HCl + CO_2.$$

Natürlich muss man von der Abwesenheit von Schwefelwasserstoff in einem zu untersuchenden Gasgemische überzeugt sein, also eventuell das Gas vorher durch Bleiacetatlösung waschen.

Während das Kohlenoxyd in freiem Zustande, besonders in starker Verdünnung mit anderen Gasen, nur sehr träge auf Palladiumlösungen einwirkt, wird die Reaction sehr empfindlich, wenn man das Gas vorher durch Kupferchlorürlösung absorbiren lässt und diese Lösung mit der Palladiumlösung vermischt. Nach den Versuchen von Cl. Winkler[1]) eignet sich hierzu am besten eine kochsalzhaltige Kupferchlorürlösung, die man durch Auflösen von 100 g Kupferchlorür in 1 Liter nahezu gesättigter Kochsalzlösung erhält. Die farblose oder schwach bräunliche Flüssigkeit scheidet in Berührung mit Luft grünes Kupferoxychlorid ab, hält sich aber unverändert, wenn man sie in einer mit Gummistopfen verschlossenen Flasche aufbewahrt, in welcher sich eine vom Boden bis zum Halse reichende Spirale von Kupferdraht befindet. Die Haltbarkeit der Lösung wird auch noch durch Zusatz einiger Tropfen Salzsäure erhöht.

Das zu untersuchende Gas leitet man in langsamem Strome durch eine solche Lösung oder lässt es mit derselben in einer grossen Flasche kurze Zeit unter Umschwenken in Berührung. Bevor man aber die Palladiumlösung hinzufügt, muss die Kohlenoxyd-Kupferchlorürlösung stark verdünnt werden, weil die Gegenwart von viel Kochsalz die Reduction des Palladiums verzögert oder ganz verhindert (Salzsäure wirkt ähnlich wie Kochsalz). Man bringt daher einen Theil der Lösung in einen Reagircylinder, verdünnt mit dem vier- bis fünffachen Volumen Wasser und lässt in die durch Ausscheidung von Kupferchlorür weiss getrübte Flüssigkeit einen Tropfen einer Auflösung von Natriumpalladiumchlorür einfallen. Diese verursacht, wenn nur eine kleine Menge Kohlenoxyd zugegen ist, die Bildung einer schwarzen Wolke von fein zertheiltem Palladium. Bei sehr geringen Mengen von Kohlenoxyd macht die durch die Palladiumlösung erzeugte Gelbfärbung allmählich einer Schwärzung Platz. Nach Winkler's Versuchen lässt sich durch diese Reaction noch 0,01 ccm = 0,0000125 g Kohlenoxyd erkennen. Das Kohlenoxyd wird dabei, wie oben erwähnt, zu Kohlendioxyd oxydirt. Die Gegenwart von anderen Gasen,

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 275 (1889).

namentlich von Kohlenwasserstoffen und brenzlichen Producten, welche das Kohlenoxyd häufig begleiten, beeinträchtigt die Reaction nicht wesentlich.

Spectroskopischer Nachweis von Kohlenoxyd mittelst Blut. Bringt man Blut, welches mit etwa dem 40fachen Volumen Wasser so weit verdünnt wurde, dass die Flüssigkeit nur noch schwach roth gefärbt ist, in einer Flasche mit planparallelen Wänden zwischen den Spalt des Spectralapparates und die Lampe, so zeigen sich zwei zwischen den Linien D und E liegende dunkle Absorptionsstreifen (Fig. 103, 2). Fügt man zu der Blutlösung ein Reductionsmittel, gewöhnlich Schwefelammonium, so verschwinden die beiden Streifen ganz allmählich, und es tritt ein einziger Streifen zwischen D und E auf (s. den unteren Theil 4 der Figur).

Kohlenoxydhaltiges Blut, in derselben Weise verdünnt wie vorhin, zeigt ebenfalls zwei Streifen zwischen D und E (jedoch mehr nach

Fig. 103.

Absorptionsstreifen: 1

in reinem, verdünntem Blut; 2

in CO-haltigem, verdünntem Blut (mit oder ohne Zusatz von NH_4HS); 3

in reinem, verdünntem Blut mit Zusatz von NH_4HS. 4

dem Grün hin liegend), welche auf Zusatz von Schwefelammonium nicht verschwinden. Diese zur Ermittelung einer Vergiftung durch Kohlenoxyd längst bekannte Reaction ist so charakteristisch, dass eine Verwechselung mit einem anderen Gase nicht möglich ist, und H. W. Vogel[1]), welcher dieselbe zuerst zum Nachweis des Gases in der Luft anwandte, fand, dass hierdurch noch 0,25 Proc. Kohlenoxyd in der Luft mit Sicherheit erkannt werden können.

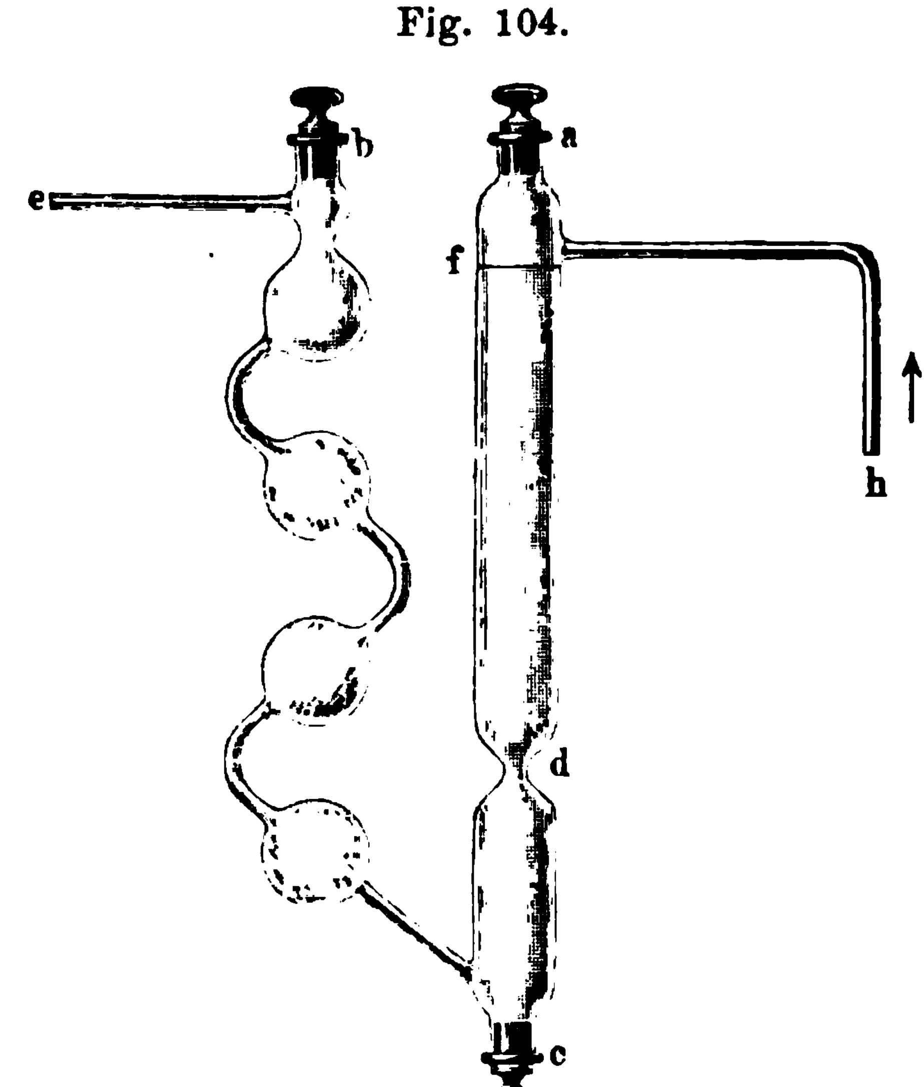
Man führt die Operation gewöhnlich in der Weise aus, dass man in dem Zimmer, dessen Luft auf Kohlenoxyd untersucht werden soll, eine mit Wasser gefüllte Flasche von 100 ccm Inhalt entleert und dann 2 bis 3 ccm eines sehr stark mit Wasser verdünnten Blutes, welches nur noch einen Stich ins Rothe, dabei aber die Absorptionsstreifen (Fig. 103, 2) deutlich zeigt, in die Flasche giesst. Schüttelt man diese Lösung mit der Luft eine Minute lang, so nimmt das Blut eine Rosafärbung an, wenn Kohlenoxyd zugegen ist, indem dieses Gas sich mit dem Hämoglobin, dem Farbstoff des Blutes, zu Kohlenoxyd-Hämoglobin vereinigt. Das Absorptionsspectrum zeigt alsdann die Streifen etwas blasser, verwaschener und ein wenig nach dem Grün zu verschoben

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 792, 1428 (1877); 11, 236 (1878).

(Fig. 103, 3). Fügt man nun zwei bis drei Tropfen starken Schwefelammoniums hinzu, so bleiben die Streifen unverändert, während sie in dem kohlenoxydfreien, verdünnten Blute, mit welchem man einen Parallelversuch anstellt, verschwinden und durch einen breiten, verwaschenen Schatten ersetzt werden (Fig. 103, 4).

Der Grund für die Vorschrift, das Blut stark zu verdünnen, ist, abgesehen davon, dass concentrirtes Blut beim Schütteln mit Luft stark schäumt, folgender. Das in Fig. 103, 2 abgebildete Absorptionsspectrum wird durch den oxydirten Blutfarbstoff, das Oxyhämoglobin, erzeugt. Ist die Menge von Kohlenoxyd hinreichend, um alles Hämoglobin in Kohlenoxyd-Hämoglobin zu verwandeln, so erscheinen nur die Streifen 3, Fig. 103. Genügt aber die Kohlenoxydmenge hierzu nicht — und in den meisten Fällen handelt es sich um geringe Mengen — so erhält man die Streifen des Oxyhämoglobins und des Kohlenoxyd-Hämoglobins gleichzeitig. Es ist daher auf alle Fälle besser, zuerst sehr verdünntes Blut anzuwenden. Das Spectum 4 ist dasjenige des reducirten Hämoglobins.

Fig. 104.



Mit Hülfe des Absorptionsspectrums lassen sich noch viel geringere Mengen Kohlenoxyd in der Luft nachweisen, wenn man ein grösseres Volumen Luft in einem passenden Absorptionsapparate durch das verdünnte Blut hindurchsaugt, anstatt die Absorption einfach durch Schütteln der Luft mit dem Blute zu bewirken. C. H. Wolff [1]) benutzt hierzu den aus Fig. 104 leicht verständlichen Absorptionsapparat. Man bereitet sich zunächst durch Sieben ein Glaspulver von der Feinheit von mittelfeinem Schiesspulver, und reinigt dasselbe durch Digeriren mit Salzsäure und Waschen mit Wasser. Das getrocknete Pulver wird auf einen bei *d* angebrachten Glaswollebausch geschüttet und das Rohr bis *f* damit angefüllt, wonach man das Pulver von oben her mit Wasser befeuchtet. Nachdem man durch Saugen mit der Wasserluftpumpe bei *e* das Glaspulver von dem überschüssigen Wasser befreit und letzteres bei *c* entfernt hat, tröpfelt man 2 ccm des mit der 40fachen Menge Wasser verdünnten Blutes auf das Glas-

[1]) Correspondenzblatt. d. Ver. analyt. Chemiker 3, 46 (1880).

pulver, schliesst bei *a* und bewirkt durch leichtes Blasen bei *h*, dass das Blut sich über die ganze Glaspulverschicht gleichmässig vertheilt. Zur Controle der Geschwindigkeit des Luftstromes bringt man bei *b* 2 bis 3 ccm Wasser in den Apparat.

Man kann nun entweder von der zu untersuchenden Zimmerluft eine Probe durch Auslaufen von 10 Litern Wasser aus einer Flasche nehmen und drückt in diesem Falle die Luft aus der Flasche durch Verdrängen mit Wasser bei *h* durch den Apparat, oder man saugt in dem betreffenden Raume 10 Liter Luft durch Auslaufenlassen des gleichen Volumens Wasser aus einer bei *e* angeschalteten Aspiratorflasche durch den Apparat. Die letztere Arbeitsweise ist weniger zweckmässig, weil bei der etwa vier Stunden dauernden Operation die Zusammensetzung der Luft des Raumes sich ändern könnte. Verfährt man in der letztgenannten Weise, so verbindet man das Rohrende *h* mit einem Absorptionscylinder, welcher mit Wasser angefeuchtete Bimssteinstücke enthält, so dass die von unten in den Cylinder eintretende Luft mit Wasserdampf gesättigt wird, bevor sie in den Apparat eintritt.

Der Luftstrom wird im einen oder anderen Falle so geregelt, dass 1 Liter Luft in 20 bis 25 Minuten durch den Apparat streicht. Nach beendigter Operation öffnet man den Stopfen bei *c*, lässt das Sperrwasser ab und verdrängt dann die Blutlösung durch Auftröpfeln von Wasser auf das Glaspulver in ein untergestelltes Reagensröhrchen, so lange, bis letzteres bis zu einem, das Volumen von 3 ccm anzeigenden Strich gefüllt ist.

Ein nachträgliches kurzes Auswaschen mit Wasser und Absaugen desselben macht den Apparat für einen folgenden Versuch wieder bereit.

Zur Beobachtung des Absorptionsspectrums füllt man mit der Flüssigkeit ein kleines, etwa 1,5 ccm fassendes Fläschchen, welches zwei gerade, parallele Seiten besitzt, und füllt ein ähnliches Fläschchen mit der reinen Blutlösung, nachdem man 2 Volumen derselben mit Wasser auf 3 Volumen verdünnt hat, um ihr dieselbe Concentration zu geben, welche die aus dem Apparate erhaltene Lösung hat. Zu dem Inhalte jedes Fläschchens fügt man einen Tropfen Schwefelammonium, schüttelt um und beobachtet das Spectrum nach Verlauf einer halben Stunde mit Hülfe eines empfindlichen Taschenspectroskops am besten bei Lampenlicht.

In dieser Weise ausgeführt, lässt der Versuch noch 0,03 Volumprocent Kohlenoxyd in der Luft erkennen.

Eine monatelang haltbare, klare Blutlösung erhält man durch Vermischen von gleichen Volumen von defibrinirtem (d. h. geschlagenem) Blut und kalt gesättigter Boraxlösung. Die gewünschte Verdünnung von $^{1}/_{40}$ erhält man durch Verdünnen von 1 ccm dieser Lösung mit 19 ccm Wasser.

Bei der Ausführung dieses Versuches ist eine Vorsicht besonders zu beobachten, um sich vor Täuschungen zu hüten. Vogel hat nämlich gefunden, dass kohlenoxydhaltige Luft, welche aus mit sogenanntem Kohlendunst erfüllten Räumen stammte, welche also den bekannten erstickenden, eigenthümlich säuerlichen Geruch besitzt, die Reaction weder nach der einfachen Methode von Vogel (S. 643) noch nach der genaueren von Wolff zeigte. Die Entfärbung des mit der Blutlösung getränkten Glaspulvers zeigte, dass der Blutfarbstoff durch die in der Luft enthaltenen Producte der trockenen Destillation der Kohlen vollständig zerstört wird; selbst das Waschen der Luft durch Wasser beim Auffangen der Luftprobe genügt nicht, um die erwähnten Bestandtheile der Luft zu absorbiren. Lässt man die etwas Wasser enthaltende Flasche unter häufigem Schütteln bis zum anderen Tage stehen, so werden diese Stoffe absorbirt, und man erhält alsdann die Reaction. Zur sofortigen Reinigung der Luftprobe würde es sich empfehlen, die Luftprobe vor dem Eintritt in den Apparat (Fig. 104) durch zwei Absorptionscylinder zu leiten, von denen der erste mit grobem, feuchtem Glaspulver, der zweite mit frisch gelöschtem Kalk gefüllt ist.

Quantitative Bestimmung des Kohlenoxyds.

Zur Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen, in welchen das Gas in solcher Menge vorkommt, dass es sich quantitativ bestimmen lässt, wird fast nur die gasometrische Methode durch directe Absorption benutzt. Wo diese nicht anwendbar ist, kommt es in der Regel nur auf den qualitativen Nachweis des Gases nach den vorhin angegebenen Methoden an (s. übrigens S. 649). Das beste Absorptionsmittel für Kohlenoxyd ist eine ammoniakalische Lösung von Kupferchlorür, welche nach einer der folgenden Vorschriften bereitet wird. Da die Darstellung etwas umständlich und die Lösung wenig haltbar ist und auch häufig erneuert werden muss (s. unten), so kommt es darauf an, ein bequemes Ausgangsmaterial für die Darstellung des gebrauchsfertigen Reagens zu haben.

Besitzt man reines Kupferchlorür, so bringt man nach Cl. Winkler[1]) 200 g desselben in eine Lösung von 250 g Chlorammonium in 750 ccm Wasser, welche sich in einer mit Gummistopfen fest verschliessbaren Flasche befindet. Nach häufigem Umschütteln erhält man eine bräunlich gefärbte Flüssigkeit, welche sich beliebig lange unverändert erhält, wenn man eine vom Boden bis zum Halse der Flasche reichende Kupferspirale hineinstellt und für luftdichten Verschluss sorgt; denn in Berührung mit der Luft scheidet sich grünes Kupferoxychlorid ab. Die Herstellung und Aufbewahrung der zum Gebrauche fertigen ammo-

[1]) Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 84 (1901).

niakalischen Lösung, welche noch viel empfindlicher gegen Sauerstoff ist, geschieht deshalb auch in der zusammengesetzten Hempel'schen Pipette (Fig. 3, S. 5), indem man in der dort beschriebenen Art und Weise zunächst 50 ccm Ammoniak (spec. Gewicht 0,91) und darauf 150 ccm der obigen Kupferchlorürlösung in die Kugel *a* einfüllt [1]).

1 ccm der so erhaltenen Kupferchlorürlösung absorbirt 16 ccm Kohlenoxyd (siehe übrigens bezüglich der Absorptionsfähigkeit weiter unten). Die Lösung hat, da sie nur schwach ammoniakalisch ist, eine geringe Tension (s. weiter unten).

Muss man sich das Kupferchlorür selbst darstellen, so empfiehlt sich als Ausgangsmaterial eine salzsaure Lösung von Kupferchlorür. Man trägt, nach Cl. Winkler, 86 g Kupferasche und 17 g Kupferpulver (durch Reduction von Kupferoxyd mit Wasserstoff erhalten) langsam in 1086 g Chlorwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,124) ein und stellt, wie vorhin angegeben, eine Kupferspirale in die gut verschliessbare Flasche. Die dunkle Lösung wird beim Stehen infolge Reduction des Kupferchlorids zu Chlorür farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft wieder dunkelbraun.

Um aus dieser Lösung das gebrauchsfertige Reagens herzustellen, giesst man, nach W. Hempel [2]), 1 Liter derselben in 5 Liter Wasser, giesst den entstandenen Niederschlag von Kupferchlorür in einen Stöpselcylinder, welcher etwa 320 ccm fasst und welcher eine das Volumen von 62 ccm anzeigende Marke trägt. Nach etwa zwei Stunden zieht man mittelst eines Hebers Flüssigkeit und Niederschlag bis zur Marke 62 ccm ab, füllt den Cylinder mit 7,5 procentigem Ammoniak ganz voll und lässt nach dem Umschütteln nochmals mehrere Stunden stehen. Die so erhaltene Lösung hat eine so geringe Tension, dass dieselbe fast immer vernachlässigt werden kann.

Handelt es sich nur um eine einmalige Herstellung einer Pipettenfüllung, so löst man, nach Hempel, 10,3 g Kupferoxyd in 100 bis 200 ccm concentrirter roher Salzsäure, bringt möglichst viel metallisches Kupfer (Draht oder Drahtnetz) in den Kolben und lässt denselben fest verschlossen stehen, bis die Lösung farblos geworden ist. Diese Lösung giesst man in etwa 2 Liter Wasser, decantirt die über dem abgesetzten Kupferchlorür stehende verdünnte Salzsäure möglichst ab, spült den Niederschlag mit 100 bis 150 ccm Wasser in einen Kolben von etwa 250 ccm Inhalt und leitet so lange Ammoniakgas ein, bis alles Kupferchlorür gelöst ist; einen Ueberschuss von Ammoniak muss man vermeiden, um die Tension so gering wie möglich zu machen

---

[1]) Zur bequemen Füllung lässt Cl. Winkler an den tiefsten Punkt des Rohres *e* ein kurzes Ansatzstück anschmelzen, durch welches mittelst Gummischlauch und Trichter die Lösungen eingegossen werden. Den dauernden Abschluss bildet ein Stück Schlauch nebst Glasstab. — [2]) Gasanalyt. Meth., 3. Aufl., S. 184 (1900).

(s. weiter unten). Zum Entwickeln des Ammoniakgases benutzt man einen Kochkolben mit Hahntrichter, durch welchen man zunächst Wasserstoff leitet, um die Luft aus dem Entwicklüngs- und dem Lösekolben zu verdrängen, wonach man etwa 200 ccm Ammoniakflüssigkeit von 0,9 spec. Gewicht in den Entwicklungskolben bringt und destillirt. Der zulässige Absorptionswerth (S. 9) dieser Lösung ist 6 ccm Kohlenoxyd. Das Nähere über die Ausführung der Absorption und die Gasmessung siehe S. 6 ff.

Wie schon mehrfach angedeutet, kommt es bei der Verwendung der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung darauf an, dass möglichst wenig freies Ammoniak zugegen ist, weil sich sonst der nach der Absorption des Kohlenoxyds bleibende Gasrest mit Ammoniakdämpfen beladen würde, deren Spannung das Volumen des Gasrestes zu gross erscheinen liesse. Bei genauen Bestimmungen ist deshalb vor der Messung eine Absorption der Ammoniakdämpfe durch verdünnte Schwefelsäure in einer einfachen Hempel'schen Pipette nöthig. Bei der Absorption des Kohlenoxyds durch Kupferchlorürlösung, sowohl salzsaure wie ammoniakalische, nimmt man an, dass eine Verbindung der beiden Körper zu Carbonyl-Kupferchlorür, $Cu_2\left\{\begin{matrix}Cl_2\\CO\end{matrix}\right.$, stattfindet. Diese Bindung ist indess eine so lose, dass eine Lösung, welche schon erhebliche Mengen von Kohlenoxyd absorbirt hat, einen Theil desselben beim Schütteln mit anderen Gasen, z. B. Wasserstoff, wieder abgiebt, so dass es vorkommen kann, dass ein Gasrest ein grösseres Volumen besitzt als das Gas vor der Behandlung mit Kupferchlorür. H. Drehschmidt [1]) empfiehlt deshalb zur Absorption des Kohlenoxyds zwei Pipetten anzuwenden, von welchen die erste, welche die Hauptmenge des Kohlenoxyds aufzunehmen hat, ein schon mehrfach gebrauchtes Kupferchlorür enthalten kann, während die zweite, die zur Aufnahme des verbliebenen kleinen Kohlenoxydrestes bestimmt ist, eine möglichst frische, kräftige Füllung erhalten soll. Nach einiger Zeit verwendet man diese Pipette als erste und die andere nach frischer Füllung als zweite.

Drehschmidt hat ferner beobachtet, dass eine mit Kohlenoxyd beladene ammoniakalische Kupferchlorürlösung bei längerem Stehen Kupfer abscheidet; diese Reduction findet unter gleichzeitiger Oxydation des Kohlenoxyds zu Kohlensäure statt; beide Vorgänge sind insofern günstig für die Erhaltung des Reagens, als durch die Umwandlung des Kohlenoxyds in Kohlensäure, oder vielmehr in Ammoniumcarbonat:

$$\left(Cu_2\left\{\begin{matrix}Cl_2\\CO\end{matrix}\right. + 4\,NH_3 + 2\,H_2O = 2\,Cu + 2\,NH_4Cl + (NH_4)_2CO_3\right),$$

die Lösung an Kohlenoxyd ärmer wird, während das sich abscheidende metallische Kupfer etwa gebildetes Kupferchlorid wieder zu Chlorür

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2334, 2752 (1887); 21, 898, 2158 (1888).

reducirt. Aus diesem Grunde zieht man denn auch die ammoniakalische Lösung der salzsauren vor, obschon letztere sich bequemer handhaben lässt und weniger veränderlich ist als die erstere. Die ammoniakalische Lösung muss auch benutzt werden, wenn nachträglich der Wasserstoff durch Absorption mit Palladium bestimmt werden soll (S. 76), während die salzsaure Lösung (S. 647), was die Vollständigkeit der Absorption betrifft, gerade so brauchbar ist wie die ammoniakalische, wenn es sich nur um Absorption von Kohlenoxyd handelt.

Da schwere Kohlenwasserstoffe, wie Acetylen und namentlich Aethylen, ferner auch Sauerstoff von Kupferchlorürlösung absorbirt werden, so müssen diese Gase, vor der Bestimmung des Kohlenoxyds, durch rauchende Schwefelsäure bezw. alkalisches Pyrogallat entfernt worden sein. Ueber Kohlenoxydbildung aus letzterem Reagens bei der Absorption von Sauerstoff siehe S. 8. Methan wird von Kupferchlorür nicht absorbirt.

Geringe Mengen von Kohlenoxyd, welche durch Absorption nach den vorstehenden Methoden nicht mit Sicherheit bestimmt werden können, lassen sich in gewissen Fällen nach dem Verbrennen mit Luft in Form von Kohlensäure ermitteln. Man benutzt hierzu die Eigenschaft des Kohlenoxyds, sich in Gegenwart von Sauerstoff beim Ueberleiten über schwach glühenden Palladiumasbest zu Kohlendioxyd zu oxydiren. Das gebildete Kohlendioxyd kann in diesem Falle, wo es sich um sehr geringe Mengen handelt, nicht durch Absorption in Gasmessapparaten, sondern muss nach der Absorption in Barytwasser durch Titration des letzteren bestimmt werden. Ferner darf das zu untersuchende Gasgemisch, von dessen Gehalt an Kohlenoxyd man sich durch eine qualitative Probe überzeugt hat, keine anderen verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen ausser Methan enthalten; dieses Gas wird unter den genannten Versuchsbedingungen nicht verbrannt (vergl. S. 73, 74). Zimmerluft müsste von organischem Staube mittelst Filtration durch Watte, von brenzlichen Producten durch Ueberleiten über feuchtes Glaspulver und gelöschten Kalk (s. S. 646) befreit werden. Zur vollständigen Reinigung von Kohlendioxyd ist noch eine Waschung durch concentrirte Kalilauge erforderlich.

Zum Auffangen einer so grossen Luftprobe, wie sie zu solcher Bestimmung nöthig ist, ist die von Cl. Winkler angegebene Form des Sammelgefässes aus Zinkblech sehr zweckmässig. Ein Gefäss von etwa 10 Liter hat bei einem Durchmesser von 16 cm eine Höhe von 60 cm im cylindrischen Theile und von 5 cm in den conischen Endtheilen. Die 1,5 cm weiten Tubulaturen oben und unten können durch Gummistopfen oder in anderer Weise luftdicht verschlossen werden. Zum Füllen mit der zu untersuchenden Luft bringt man das mit Wasser ganz angefüllte Gefäss in den betreffenden Raum und lässt das Wasser aus der unteren Oeffnung entweder ungehindert ausfliessen, oder man

regulirt den Ausfluss mittelst einer Schraubenquetschhahn-Vorrichtung. Im Laboratorium ersetzt man die Verschlussstopfen durch einfach durchbohrte Stopfen, welche mit Glasrohr, Schlauch und Quetschhahn versehen sind, indem man erst das eine, dann das andere Ende des Gefässes unter Wasser taucht und die Auswechselung vornimmt.

Das untere Ende des Sammelgefässes wird durch den Schlauch mit einem Wasserbehälter, das obere Ende mit den vorhin erwähnten Waschapparaten verbunden, an welche sich noch eine Waschflasche mit concent. Schwefelsäure anschliesst. Auf die Waschapparate folgt das Verbrennungsrohr bestehend aus einer schwer schmelzbaren Glasröhre, welche eine 25 cm lange Schicht Palladiumasbest enthält (s. dessen Darstell. S. 73) und welche in einem kleinen, durch vier Brenner erhitzten Ofen liegt (Bd. I, S. 536). Das aus dem Rohre austretende Kohlendioxyd wird in zwei mit titrirtem Barytwasser beschickten Volhard'schen Waschflaschen (Bd. I, S. 107, 246) absorbirt. Die letzte Waschflasche ist zum Schutze gegen eindringendes Kohlendioxyd der Luft mit einem beliebigen Kaliapparate verbunden. (Vergl. auch den Apparat zur Verbrennung des Methans mittelst Kupferoxyd.)

Fig. 105.

Ehe die Verbrennung eingeleitet wird, muss der ganze Apparat mit Luft gefüllt werden, welche weder Kohlendioxyd noch Spuren von Leuchtgas, wie sie in Laboratoriumsluft häufig vorhanden sind, enthält. Anstatt daher Luft durchzusaugen, füllt man besser einen Gasometer im Freien mit Luft und drückt dieselbe durch den Wasch-

apparat, wobei die Absorptionsapparate noch leer sind. Während dieser Zeit erhitzt man das Rohr zum schwachen Glühen. Erst wenn der ganze Apparat mit reiner Luft gefüllt ist, bringt man in jede der Volhard'schen Waschflaschen 25 ccm Barytwasser unter Zufügung von etwas Phenolphtaleïn und unterbricht den Luftstrom. Man beginnt nun mit dem Durchleiten der Luft aus dem Sammelgefässe und regelt den Gasstrom so, dass etwa 200 Blasen in der Minute durchstreichen.

Sollte man an einer frühzeitig eintretenden Trübung des Barytwassers erkennen, dass es nicht nöthig ist, den ganzen Inhalt des Sammelgefässes durchzudrücken, so sperrt man, nachdem eine genügende Menge Baryumcarbonat niedergeschlagen ist, den Wasserzufluss ab, bringt durch Saugen am Ende des Apparates die Luft in demselben auf den Atmosphärendruck, was man am Gleichgewichte der Flüssigkeitssäulen in den Waschapparaten erkennt, und sperrt dann auch das Sammelgefäss ab. Die noch im Waschapparate enthaltene Luft wird mit reiner Luft verdrängt, wonach das in den Volhard'schen Vorlagen noch überschüssige Baryumhydroxyd mit Oxalsäure titrirt wird.

Das Barytwasser enthält 14,0943 g krystallisirtes Baryumhydroxyd [$Ba(OH)_2 + 8\,H_2O$] im Liter. 1 ccm einer Lösung, welche genau diese Menge enthält, absorbirt 1 ccm Kohlendioxyd. Da der Gehalt aber sehr veränderlich ist, so stellt man die Lösung jedesmal während des Versuches auf eine der theoretischen Barytlösung äquivalente Oxalsäurelösung ein, von welcher 1 Liter 5,629 g Oxalsäure ($C_2H_2O_4 + 2\,H_2O$) enthält. Erforderten 25 ccm Barytlösung bei der Einstellung a ccm Oxalsäure und nach der Absorption b ccm, so haben die 25 ccm Barytlösung $(a - b)$ ccm Kohlendioxyd absorbirt, und da das bei der Verbrennung entstandene Volumen Kohlendioxyd gleich ist dem Volumen des verbrannten Kohlenoxyds, so enthielt das durchgeleitete Volumen Luft $(a - b)$ ccm Kohlenoxyd. Das durchgeleitete Luftvolumen ist aber, wenn die ganze Probe verbraucht wurde, gleich dem Inhalte des Sammelgefässes oder, wenn nur ein Theil verbraucht wurde, gleich dem Volumen Wasser, welches nöthig ist, um das Gefäss wieder ganz anzufüllen. Ueber die Reduction siehe S. 664.

Die Verbrennungsmethode (S. 73) wird auch zur Bestimmung des Kohlenoxyds in Gasgemischen angewandt, welche grössere Mengen Kohlenoxyd enthalten, und zwar in Hochofengasen und in Schlagwettern neben Methan und in Rauchgasen. In diesen Fällen muss das Gas in der Bürette mit Luft gemischt werden, und da nach dem Verbrennungsschema:

$$\underset{2\,\text{Vol.}}{2\,CO} + \underset{1\,\text{Vol.}}{O_2} = \underset{2\,\text{Vol.}}{2\,CO_2}$$

1 Vol. Kohlenoxyd $^1/_2$ Vol. Sauerstoff bedarf, so muss das Volumen der zugemischten Luft wenigstens das $2^1/_2$ fache des Kohlenoxydvolumens betragen.

Die Verbrennung wird in der Capillare mit Palladiumasbest vollzogen, das gebildete Kohlendioxyd durch Kalilauge absorbirt und aus der Contraction das Kohlenoxydvolumen berechnet. Die ganze Bestimmung setzt sich demnach aus folgenden Operationen zusammen: 1. Aus 100 ccm Gas wird in einer Hempel'schen Kalipipette das Kohlendioxyd weggenommen (S. 7, 660). 2. Der in die Bürette zurückgesogene Gasrest wird darin mit Luft gemischt (S. 71) und das Gesammtvolumen gemessen. 3. Das Kohlenoxyd wird durch Ueberleiten über Palladiumasbest verbrannt (S. 73) und das gebildete Kohlendioxyd bei derselben Operation in der Kalipipette absorbirt. 4. Der Gasrest wird in der Bürette gemessen. Die Contraction mit $^2/_3$ multiplicirt (s. das obige Schema) ergiebt das Volumen des Kohlenoxyds.

Wasserstoff darf nach dem S. 73 Ausgeführten natürlich nicht zugegen sein, muss also eventuell durch Absorption mit Palladiumschwarz vorher entfernt werden (vergl. S. 75).

Die Verbrennung des Kohlenoxyds mittelst der glühenden Platinspirale siehe unter Methan.

Kohlendioxyd.

Qualitativer Nachweis.

Das Kohlendioxyd, gewöhnlich Kohlensäure genannt, ist ein farbloses, säuerlich riechendes Gas vom spec. Gewicht 1,529 (Luft = 1); 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° Breite im Meeresniveau 1,9652 g (Landolt-Börnstein's Tabellen 1894). 1 Vol. Wasser löst bei 0° 1,7967 Vol., bei 20° 0,9 Vol. Die Löslichkeit für die Temperaturen, t, zwischen 0 und 20° wird berechnet nach der Formel:

$$1{,}7967 - 0{,}07761 + 0{,}0016424\, t^2 \text{ (Bunsen).}$$

1 Vol. Alkohol löst bei 0° 4,33 Vol., bei 20° 2,947 Vol. (Carius). Kohlensäurehaltiges Wasser färbt Lackmuspapier roth, Lackmustinctur weinroth; beim Erhitzen erscheint die blaue Farbe des Papiers und der Lösung wieder. Zum Nachweis dienen Kalkwasser oder Barytwasser, in welchen Kohlendioxyd weisse Niederschläge von Calcium- bezw. Baryumcarbonat erzeugt, welche sich in verdünnter Salzsäure unter Aufbrausen lösen. Kohlendioxyd im Ueberschuss löst die Carbonate unter Bildung von Hydrocarbonat; die Lösungen des Calcium- oder Baryumhydroxyds müssen daher stets im Ueberschuss zugesetzt werden. Aus der Lösung der Hydrocarbonate fallen die normalen Carbonate beim Erhitzen wieder aus. Ueber gebundene, halb gebundene und freie Kohlensäure in natürlichen Wassern siehe S. 126.

Kalium- und Natriumhydroxyd sowohl im flüssigen wie im festen Zustande, sowie Natronkalk absorbiren das Gas leicht und vollständig, weshalb diese Substanzen zur quantitativen Bestimmung des Kohlen-

dioxyds dienen. Die Absorption über Alkalilauge wird häufig benutzt, um zu erkennen, ob Kohlendioxyd frei von Luft ist.

In ihren Salzen erkennt man die Kohlensäure, indem man die trockene Substanz oder die Lösung mit einer verdünnten Säure versetzt, wobei ein Aufbrausen in den meisten Fällen schon bei gewöhnlicher Temperatur, immer aber beim Erhitzen stattfindet. Soll dabei das Lackmuspapier oder der Geruch zur Vorprüfung dienen, so muss die Säure in solcher Verdünnung angewandt werden, dass sie keine Dämpfe abgiebt. Die charakteristische Reaction erhält man durch Einleiten des Gases in Kalkwasser. Bezüglich des Aufbrausens ist zu bemerken, dass diese Erscheinung bei gewissen natürlichen Carbonaten (Magnesit, Dolomit, Eisenspath) erst beim Erwärmen eintritt. Pulverförmige Substanzen rührt man vor Zusatz der Säure mit heissem Wasser an, um die eingeschlossene Luft zu vertreiben, die man sonst für Kohlendioxyd halten könnte. Enthält die zu untersuchende Substanz ein Sulfit oder ein durch Säure zersetzbares Sulfid, so mischt man vor Zusatz der Säure etwas Kaliumdichromat hinzu, wodurch die Schwefelverbindungen in Sulfat umgewandelt werden.

Chlorcalcium sowie Chlorbaryum erzeugen in den Lösungen der normalen Carbonate (Alkalicarbonate) weisse, gallertartige Niederschläge, welche, bei gewöhnlicher Temperatur frisch gefällt, etwas löslich sind; durch längeres Stehen oder schneller beim Erhitzen werden die gefällten Carbonate krystallinisch und unlöslich. In Lösungen der Alkalihydrocarbonate entsteht durch diese Reagentien bei gewöhnlicher Temperatur kein Niederschlag, wohl aber beim Erhitzen.

Gewichtsanalytische Bestimmung des Kohlendioxyds.

Die Methode auf trockenem Wege, welche darin besteht, ein durch die Hitze zersetzbares Carbonat im Tiegel zu glühen und den Gewichtsverlust zu bestimmen, ist nur in dem seltenen Falle anzuwenden, dass die Substanz keine anderen beim Glühen entweichenden Körper (Wasser, organische Substanz etc.) enthält und auch sonst beim Glühen keine Veränderung erfährt. Dasselbe gilt für die Ausdehnung dieser Methode auf Alkalicarbonate und Baryumcarbonat, wobei man die Substanz in einen mit einer genügenden Menge von wasserfreiem Borax tarirten Tiegel bringt und bis zum ruhigen Fluss schmelzt.

Die Methode, welche darauf beruht, in einem geeigneten Apparate die Carbonatprobe mit Säure zu zersetzen, das Kohlendioxyd auszutreiben, nachdem es vor dem Verlassen des Apparates getrocknet worden ist, und dasselbe durch den Gewichtsverlust, welchen der tarirte Apparat erleidet, zu bestimmen, liefert keine genauen Resultate. Solche erhält man nur durch Absorption des trockenen Kohlendioxyds in gewogenen Apparaten und Bestimmung der Gewichtszunahme der letz-

teren. Der Apparat, wie er von mir im Jahre 1876[1]) als eine Vereinfachung des Apparates von R. Fresenius angegeben worden und wie er in Fig. 106 abgebildet ist, hat sich in allen Fällen bewährt. Der Zersetzungskolben trägt einen Rückflusskühler, welcher anstatt des erweiterten, geraden Condensationsrohres auch eine Glasschlange enthalten kann. Das im Kolben aus dem Carbonat durch verdünnte Salzsäure entwickelte Kohlendioxyd tritt aus dem Kühler, in welchem

Fig. 106.

es von Salzsäuredämpfen vollständig und von Wasserdampf fast vollständig befreit wird, in die erste U-Röhre, wo es die letzten Spuren von Wasserdampf an concentrirte Schwefelsäure, die auf Glasperlen vertheilt ist, abgiebt. Um die Geschwindigkeit des durchgehenden Gasstromes beobachten zu können, giebt man so viel Schwefelsäure in das Rohr, dass dessen beide Schenkel eben abgesperrt sind. Die Absorption des Kohlendioxyds findet in den gewogenen Natronkalkröhren

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 15, 288 (1876).

e und *f* statt, welche dieselben sind wie in Fig. 47, S. 530, Bd. I, mit dem Unterschiede, dass die rechten Schenkel in der oberen Hälfte Chlorcalcium anstatt Phosphorpentoxyd enthalten. Das kleine, als Schutzrohr dienende U-Rohr enthält Stückchen Aetzkali und steht mit einem Aspirator in Verbindung.

Nachdem man das abgewogene Carbonat in den Kolben gebracht und mit Wasser übergossen hat, fügt man den Kolben an den feststehenden Kühler an, schliesst den Hahn *a* und prüft den Apparat auf Dichtheit, indem man den Aspirator in Thätigkeit setzt, wobei das Durchstreichen der Luft durch die Schwefelsäure des Perlenrohres nach kurzer Zeit aufhören muss. Man giesst nun in kleinen Mengen verdünnte Chlorwasserstoffsäure (spec. Gewicht 1,12) durch den Trichter in den Kolben so lange, als noch eine Zersetzung des Carbonats wahrzunehmen ist. Danach nimmt man den Trichter ab, verbindet den Hahn *a* mit dem Natronkalk und Kalilauge enthaltenden Waschapparate *c* und *b* und saugt einen langsamen Luftstrom durch den ganzen Apparat, während man den Inhalt des Kolbens allmählich bis zum gelinden Sieden erhitzt. Selbstredend muss während dieser Zeit auch der Kühler in Thätigkeit sein. Nachdem man einige Liter Luft hindurchgesogen hat, schliesst man die Glashähne von *e* und *f* und wägt die U-Röhren unter Beobachtung der in Bd. I, S. 532 angegebenen Vorsichtsmaassregeln zurück. Die Gewichtszunahme ergiebt den Gehalt des abgewogenen Carbonats an Kohlendioxyd.

Bemerkungen. Die Vereinfachung des Fresenius'schen Apparates, welche darin besteht, dass die zum Zurückhalten von Wasser- und Salzsäuredämpfen bestimmten Absorptionsröhren mit Chlorcalcium und Kupfersulfat durch den Rückflusskühler ersetzt sind, ist vollständig gerechtfertigt, weil durch Versuche festgestellt wurde, dass man bei aufgesetztem Kühler Salzsäure vom spec. Gewicht 1,065 stundenlang in dem Kolben kochen kann, ohne dass sich eine Spur Säure am oberen Ende des Condensationsrohres nachweisen lässt. Es beruht dieses darauf, dass Salzsäure von geringerem spec. Gewicht als 1,1 beim Kochen kein Chlorwasserstoffgas abgiebt, und da diese Concentration unter den angegebenen Versuchsbedingungen nicht erreicht wird, so ist eine vollständige Condensation durch den Kühler möglich. Das Perlenrohr kann, ohne Erneuerung der Schwefelsäure, zu einer ganzen Reihe von Versuchen dienen.

Die Absorption des Kohlendioxyds durch den Natronkalk giebt sich durch Warmwerden der Röhre zu erkennen, und zwei Röhren genügen vollkommen zur vollständigen Absorption. Man verfährt so, dass man die zweite Röhre, welche man immer getrennt wägt, an stelle der ersten setzt, wenn nach einer Anzahl Bestimmungen die Gewichtszunahme anzeigt, dass eine erhebliche Menge Kohlendioxyd erst in der zweiten Röhre absorbirt wird. Die erste Röhre wird dann frisch beschickt und kommt an die Stelle der zweiten. Dass man unter Um-

ständen die erste Natronkalkröhre auch durch einen mit Kalilauge gefüllten Apparat (Liebig oder Geissler) ersetzen kann, wurde S. 188 erwähnt. Ob man überhaupt Kalilauge oder Natronkalk zur Absorption von Kohlendioxyd anwenden soll, richtet sich danach, ob das Gas in ziemlich reinem Zustande oder stark mit Luft verdünnt mit den Absorptionsmitteln in Berührung kommt; in letzterem Falle ist Natronkalk wegen seiner grossen Oberfläche erforderlich [1]). Das Schutzrohr mit Aetzkalistückchen, welches das Eindringen von Kohlendioxyd und Feuchtigkeit der Luft in die Wägeröhrchen verhindern soll, kann man nach meinen Erfahrungen, ohne die Genauigkeit der Resultate zu verringern, weglassen; man sieht ja auch meistens davon ab, die Luft aus dem Apparate vor Beginn der Zersetzung durch kohlendioxydfreie Luft zu verdrängen.

Die Methode und der Apparat sind allgemeiner Anwendung zur Bestimmung des Kohlendioxyds in Carbonaten und, wie Borchers (S. 188) gezeigt hat, mit geringer Abänderung auch zur Bestimmung der Kohlensäure in Mineralwassern fähig.

Bestimmung der Kohlensäure in Carbonaten auf gasvolumetrischem Wege.

So einfach die Methode, Carbonate durch eine Säure zu zersetzen und das Volumen des ausgetriebenen Kohlendioxyds zu messen, im Princip erscheint, so stösst die Ausführung derselben doch auf mehrere Schwierigkeiten, von denen die hauptsächlichste in der Löslichkeit des Kohlendioxyds in Flüssigkeiten besteht. Die Löslichkeit in der Sperrflüssigkeit des Messapparates lässt sich dadurch vermeiden, dass man als solche Quecksilber anwendet. Dagegen lässt sich das in der sauren Flüssigkeit des Zersetzungsapparates gelöst bleibende Kohlendioxyd nicht auf einfache Weise austreiben und in die Messröhre überführen.

---

[1]) Die vollständige Absorption von Gasen, welche mit grossen Mengen Luft verdünnt sind, ist in fast allen Fällen schwierig. Da allgemeine Vorschriften über die Form des Absorptionsgefässes sowie über die Zeit, während welcher die Gasblasen mit der Flüssigkeit in Berührung bleiben müssen, sich nicht geben lassen, so muss man sich bei genauen Versuchen durch Einschalten von Barytwasser vor den Kaliapparat oder die Natronkalkröhren davon überzeugen, ob noch Kohlendioxyd hindurchgegangen ist.

Dasselbe gilt von der Entfernung des Wasserdampfes aus der Luft, sei es zum Zweck des Trocknens der Luft oder der Bestimmung des Wassergehaltes derselben. Schwefelsäure allein genügt nicht immer; man muss vor dieselbe noch ein Rohr mit Phosphorpentoxyd anfügen, welches vorher auf 250 bis 300° bis zum constanten Gewicht erhitzt worden ist. A. Gautier [Compt. rend. **126**, 1387 (1898)] hat die Mengen von Kohlendioxyd und Wasser, welche ohne die genannten Vorsichtsmaassregeln nicht absorbirt werden, quantitativ bestimmt und bei dieser Gelegenheit auch festgestellt, dass beim Durchleiten von Luft durch Schwefelsäure nur ganz unbedeutende Spuren von letzterer fortgeführt werden.

Von den verschiedenen, hierzu vorgeschlagenen Methoden giebt die von G. Lunge und L. Marchlewski[1]) in kurzer Zeit sehr genaue Resultate; des complicirten Apparates wegen empfiehlt sich das Verfahren indess nur für Laboratorien, in welchen Carbonatbestimmungen zu den laufenden Arbeiten gehören. Es besitzt den Vorzug, durch Anwendung des Gasvolumeters die Umrechnung der gemessenen Gasvolumen auf Normalzustand unnöthig zu machen. Das von den genannten Autoren benutzte Princip wurde von O. Pettersson[2]) zuerst benutzt und besteht darin, die Zersetzung des Carbonats durch Kochen mit Säure in Gegenwart von Aluminium im luftverdünnten Raume vorzunehmen, so dass das in der Lösung enthaltene Kohlendioxyd durch Wasserstoff ausgetrieben wird; das aus Kohlendioxyd, Wasserstoff und etwas Luft bestehende Gasgemisch wird über Quecksilber gemessen, das Kohlendioxyd alsdann durch Kalilauge absorbirt, der Gasrest wieder gemessen und das Kohlendioxyd durch Differenz gefunden.

Fig. 107.

Das zur Zersetzung dienende Kölbchen *A* hat 30 ccm Inhalt, wenn es sich um feste Substanzen handelt; zur Analyse von Lösungen nimmt man es entsprechend grösser. Die Säure wird durch den im Gummistopfen befestigten Hahntrichter *a* eingegossen, die Gase entweichen durch ein 30 bis 35 cm langes Capillarrohr *b*, welches mittelst Schlauchverbindung fest an das Ansatzröhrchen eines Gasvolumeters (Bd. I, S. 395) angeschlossen wird. Das

[1]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1891, S. 229; 1893, S. 395. — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 23, 1402 (1890).

Messrohr des letzteren enthält eine 100 ccm fassende Kugel, wie in Fig. 67, S. 360, und der Hahn *f* trägt, anstatt des Trichters, ein zweites Ansatzröhrchen *g*, durch welches die Verbindung mit einem Orsatrohre *E* hergestellt wird, dessen Hahn *h* ein Zweiwegehahn ist. Das Orsatrohr enthält etwas mehr Natronlauge (1 Thl. NaOH : 3 Thln. Wasser) als nöthig ist, um den einen Schenkel ganz zu füllen. Der mit der Einfüllöffnung versehene Schenkel trägt ein kleines, mit Natronkalk gefülltes Schutzrohr *i*. In das Stativ, welches das Orsatrohr trägt, befestigt man auch das Messrohr *B* des Gasvolumeters, damit die Theile *A*, *E* und *B* des Apparates nicht unter den Bewegungen, welche man den Rohren *C* und *D* ertheilen muss, zu leiden haben.

Die Einrichtung des Gasvolumeters wurde in Bd. I, S. 394 beschrieben, und es wird vorausgesetzt, dass das Reductionsrohr *C* auf feuchte Gase eingestellt ist (Bd. I, S. 397).

Durch einen blinden Versuch überzeugt man sich zunächst, ob der Apparat vollkommen luftdicht ist. Man stellt den Hahn *f* so, dass das Messrohr *B* durch die Capillare *b* mit dem offenen Kölbchen *A* in Verbindung steht, und füllt das Messrohr durch Heben des Niveaurohres *D* mit Quecksilber bis zum Hahn *f*. Nachdem man in das Kölbchen 0,1 g feinsten Aluminiumdraht gebracht, den Stopfen aufgesetzt und den Hahntrichter geschlossen hat, verdünnt man die Luft im Kölbchen durch möglichst tiefes Senken des Niveaurohres *D*. Alsdann stellt man das Messrohr mittelst entsprechender Drehung der Hähne *f* und *h* in Verbindung mit der äusseren Luft und füllt es von neuem mit Quecksilber. Nachdem man die Operation des Auspumpens von *A* und des Ausstossens der Luft durch *fgh* dreimal vorgenommen hat, ist die Luft aus dem Kölbchen genügend entfernt. Man lässt nun durch den Hahntrichter *a* reine, mit dem dreifachen Volumen ausgekochten Wassers verdünnte Salzsäure in das Kölbchen einfliessen, bis dasselbe etwa zu einem Drittel gefüllt ist. Durch schwaches Erwärmen tritt sofort eine lebhafte Wasserstoffentwicklung ein, und um das Gas unter vermindertem Druck zu erhalten, sorgt man dafür, dass durch Senken des Niveaurohres *D* das Quecksilber in diesem immer tiefer steht als im Messrohre *B*. Wenn das Aluminium gelöst und die Lösung vollkommen klar geworden ist, giesst man so viel Salzsäure in das Kölbchen, dass die Flüssigkeit in die Capillare *b* eintritt. Nun schliesst man den Hahn *f* und bringt das Gas im Messrohre auf das Volumen, welches es bei 0° und 760 mm Druck einnehmen würde, d. h. man hebt das Niveaurohr *D* so weit, dass das Quecksilber im Reductionsrohre *C* auf 100 ccm steht, und bewegt nun beide Rohre *C* und *D* mittelst ihrer gemeinschaftlichen Klammer so, dass die Quecksilberniveaus in *B* und *C* auf gleiche Höhe kommen (vergl. Bd. I, S. 394 ff.), worauf man zur völligen Ausgleichung der Temperatur das Ganze etwa 10 Minuten stehen lässt.

Inzwischen drückt man die Natronlauge im Orsatrohre E durch Blasen bei i bis in den Hahn h, welcher natürlich mit der Luft in Verbindung steht, und schliesst den Hahn. Man überzeugt sich dann nochmals, dass das Quecksilber in B und C in gleicher Höhe steht, und liest das Volumen in B ab. Alsdann dreht man die Hähne h und f so, dass das Orsatrohr mit dem Messrohre communicirt, und drückt durch Heben des Niveaurohres D das Gas in das Orsatrohr E hinüber. Nachdem man das Gas wieder in das Messrohr zurückgesogen und dieses Hin- und Herführen noch zweimal wiederholt hat, saugt man zuletzt die Natronlauge wieder genau bis an den Hahn h, schliesst denselben und stellt das System CD wieder so, dass das Quecksilber in C bei 100 und in derselben Höhe steht wie in B. Das Volumen in B muss jetzt dasselbe sein wie bei der ersten Ablesung, wenn der Apparat dicht schliesst und die Salzsäure frei von Kohlendioxyd war.

Um nun eine Bestimmung auszuführen, verdrängt man zunächst das Gas aus dem Messrohre durch fgh in die Luft, so dass das Messrohr ganz mit Quecksilber gefüllt ist, und schliesst den Hahn f. Dann wird die Verbindung zwischen der Capillare b und dem Messrohre gelöst, das Kölbchen gereinigt, mit der abgewogenen Substanz und 0,08 bis 0,1 g Aluminiumdraht beschickt und der Apparat wieder zusammengesetzt. Man evacuirt das Kölbchen, wie vorhin beschrieben, lässt die zur Zersetzung des Carbonats nöthige Salzsäure einlaufen und erwärmt gelinde etwa zwei Minuten lang, während man, wie beim Controlversuch beschrieben, durch Senken von D das Gas in A und B beständig unter vermindertem Druck hält. Dann lässt man wieder etwas Säure nachfliessen, erwärmt zwei Minuten lang und wiederholt dies, wenn nöthig, nochmals, bis alles Aluminium aufgelöst ist. Sollte die Gasentwicklung zu stark werden, so unterbricht man das Erwärmen. Nachdem nun alles Kohlendioxyd frei geworden und durch das Kochen unter vermindertem Druck sowie durch den Wasserstoff aus der Lösung ausgetrieben ist, lässt man so viel Säure nachfliessen, dass sie bis nahe an den Hahn f kommt, schliesst diesen und wartet 10 Minuten zur Temperaturausgleichung. Während dieser Zeit kann man A und b abnehmen und für einen neuen Versuch vorbereiten.

Nun wird das Quecksilber im Reductionsrohre wieder auf 100 eingestellt, durch gleichzeitiges Verschieben von C und D das Quecksilber in C und B auf gleiche Höhe gebracht und das Gasvolumen abgelesen. Nach dreimaligem Hin- und Herführen des Gases zwischen Messrohr und Orsatrohr wird der Gasrest abgelesen und so das Kohlendioxydvolumen aus der Differenz erhalten. Bei grösseren Mengen von Kohlendioxyd wartet man wegen der durch die Absorption entstandenen geringen Temperaturerhöhung einige Minuten vor der schliesslichen Ablesung.

Bemerkungen. Sollten während des Erwärmens trotz der durch die Capillare *b* bewirkten guten Luftkühlung einige Tropfen Wasser sich in der Messröhre ansammeln, so liest man trotzdem die Volumen vor und nach der Absorption bei der Quecksilberkuppe im Messrohre ab, da es sich ja nur um eine Differenzbestimmung handelt. — Von grösster Wichtigkeit ist natürlich der vollkommen luftdichte Schluss des Apparates, von welchem man sich durch den Controlversuch überzeugt. Sind alle Schlauchverbindungen, mit Ausnahme der häufig zu lösenden zwischen der Capillare *b* und dem Messrohre, mit Ligaturen befestigt, so braucht der Controlversuch nur in längeren Zeiträumen wiederholt zu werden. — Man benutzt am besten 0,2 mm dicken Aluminiumdraht; 0,08 g Aluminium genügen, um mehr als 100 ccm Wasserstoff zu entwickeln. Man wägt diese Menge nur einmal ab und erhält sie für die folgenden Versuche durch Abmessen.

Da 1 ccm Kohlendioxyd 0,001965 g wiegt, so enthält eine Substanz, von welcher *p* g Einwage *n* ccm CO_2 ergaben:

$$\frac{0{,}1965\ n}{p} \text{ Proc. Kohlendioxyd,}$$

oder, wenn es sich um Calciumcarbonat handelt:

$$\frac{0{,}4465\ n}{p} \text{ Proc. } CaCO_3.$$

Alle Rechnung fällt fort und die gefundenen *n* ccm CO_2 bedeuten Procente CO_2, wenn man 0,1965 g Substanz abwägt. Will man direct Procente Calciumcarbonat erhalten, so wägt man 0,4465 g Substanz ab. Je nach dem Gehalt der Substanz muss man diese Einwagen verdoppeln oder halbiren etc., um in der Messröhre ablesbare Volumen Kohlendioxyd zu erhalten; der Procentgehalt wird demgemäss $\frac{n}{2}$ bezw. $2n$ etc. Die Methode eignet sich sowohl zur Analyse von reinen Carbonaten wie Kalkstein, als auch von wenig Carbonat enthaltenden Substanzen wie Mergel, Cement etc.

Bestimmung des Kohlendioxyds in Gasen.

Enthält ein Gas wenigstens mehrere Volumprocente Kohlendioxyd, so dass die Volumabnahme, welche etwa 100 ccm des Gases in Berührung mit Kalilauge erleiden, leicht gemessen werden kann, so führt die gasometrische Bestimmung durch Absorption in den gewöhnlichen Apparaten am leichtesten zum Ziel. Dabei wird selbstredend vorausgesetzt, dass keine anderen, durch Kalilauge absorbirbaren Gase (z. B. Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff) beigemengt sind. Als Absorptionsmittel dient eine aus 1 Thl. gewöhnlichem Aetzkali und 2 Thln. Wasser bereitete Kalilauge und als Absorptionsgefäss eine Hempel'sche Pipette von der Form Fig. 6, S. 13.

Um der Lauge eine möglichst grosse Oberfläche zu geben und dadurch die Absorption zu beschleunigen, füllt man die Pipette zunächst ganz mit Röllchen von eisernem Drahtnetz von 1 bis 2 mm Maschenweite an; die Röllchen haben 1 bis 2 cm Länge, sind etwa 5 mm dick und fest gerollt. Der Zwischenraum wird mit der erwähnten Kalilauge angefüllt, deren zulässiger Absorptionswerth 40 ccm CO_2 beträgt (S. 9). Dass man in allen Absorptionsapparaten für Kohlendioxyd, wenn es sich darum handelt, die Lauge möglichst auszunutzen, Kalilauge und nicht Natronlauge anwendet, hat seinen Grund darin, dass Kaliumcarbonat und -hydrocarbonat viel löslicher sind als die entsprechenden Natriumverbindungen.

Enthält das Gasgemisch Sauerstoff, welcher durch spätere Absorption zu bestimmen ist, so ist dennoch keine Oxydation des Eisendrahtnetzes zu befürchten, weil die sehr zähflüssige Lauge den Eisendraht vollständig einhüllt. Das Drahtnetz bietet ausserdem den Vortheil, das Gasgemisch, wenn es z. B. von einer Verbrennung herrührt (s. Methan), sofort auf die Zimmertemperatur abzukühlen.

Die Operation selbst ist der S. 6 ff. beschriebenen ganz analog.

Zur schnellen Bestimmung des Kohlendioxyds in Gemengen, welche reich an diesem Gase sind (Kalkofen-, Saturationsgase etc.), dient die specielle Bürette von Cl. Winkler, in welcher die Absorption im Messrohre selbst geschieht und auf welche hier nur hingewiesen werden soll [1]).

In der Luft, wo das Kohlendioxyd, selbst in der durch den Athmungsprocess verdorbenen, nicht über 0,1 Proc. und nur in anormalen Fällen bis zu 1 Proc. vorkommt, kann die absorptiometrische Bestimmung nur durch ganz speciell zu diesem Zweck construirte Apparate ausgeführt werden. Ein solcher Apparat ist der von O. Pettersson [2]) zur Bestimmung des Wasser- und Kohlendioxydgehaltes der Luft construirte, welcher von O. Pettersson u. A. Palmqvist für die Bestimmung des Kohlendioxydgehaltes allein vereinfacht wurde [3]).

In Ermangelung dieser Apparate bestimmt man das Kohlendioxyd in der Luft nach dem von Saussure und von Pettenkofer angewandten Princip, nach welchem man ein bestimmtes Luftvolumen mit einem gemessenen Volumen einer Lösung von Baryumhydroxyd in Berührung bringt und den nicht in Carbonat umgewandelten Theil des Baryts mit Oxalsäure zurücktitrirt.

Die Absorption des Kohlendioxyds kann auf zweierlei Weise geschehen:

1. Nach v. Pettenkofer. Die Barytlösung befindet sich in einer stumpfwinklig gebogenen Glasröhre von etwa 14 mm Weite. Der eine,

---

[1]) Siehe Cl. Winkler, Lehrb. d. techn. Gasanalyse, 3. Aufl., S. 88 (1901). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 25, 467 (1886). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 20, 2129 (1887).

etwa 1 m lange Schenkel wird in schwach schräger Lage so gestellt, dass die Luft, welche durch ein in den kurzen Schenkel eingeführtes Glasrohr direct in die Lösung eintritt, in kleinen Blasen hindurchstreicht. Das Durchsaugen geschieht durch einen mit dem langen Schenkel in Verbindung stehenden Aspirator.

Ist ein genügendes Luftquantum durchgesogen worden, so spült man den Inhalt des Rohres in einen Kolben und titrirt mit Oxalsäure auf Zusatz von Phenolphtaleïn (S. 651). Man setzt nur wenige Tropfen einer Lösung von 1 Thl. Phenolphtaleïn in 30 Thln. Alkohol von etwa 90 Vol.-Proc. hinzu, so dass die Flüssigkeit deutlich roth gefärbt wird. Phenolphtaleïn empfiehlt sich bei dieser Titration einmal, weil keine Kohlensäure zugegen ist, dann aber auch, weil es gerade ein geeigneter Indicator für trübe Flüssigkeiten ist. Die Titration kann bei Gegenwart des Baryumcarbonats stattfinden, weil die Oxalsäure, wenn man sie allmählich tropfenweise zusetzt, nicht auf das Baryumcarbonat einwirkt. Barytlösung durch Filtrirpapier zu filtriren ist nicht rathsam, da das Papier Baryumhydroxyd zurückhält. Während die Oxalsäure auf das Baryumcarbonat unter den Versuchsbedingungen nicht einwirkt, wird die Titration jedoch gestört, wenn das Barytwasser Natrium- oder Kaliumhydroxyd enthält. In diesem Falle tritt eine Umsetzung zwischen dem suspendirten Baryumcarbonat und dem bei der Neutralisation gebildeten Alkalioxalat ein, infolge deren sich Alkalicarbonat bildet, wodurch die Flüssigkeit also wieder alkalische Reaction annimmt, so dass mehr Oxalsäure verbraucht wird als in Abwesenheit von Alkali. Die genannte Reaction wird dazu benutzt, Barytwasser auf einen Gehalt an freiem Alkali zu prüfen, indem man einmal ein Volumen der klaren Lösung und dann ein gleiches Volumen auf Zusatz von etwas reinem Baryumcarbonat mit Oxalsäure titrirt. Wird bei der zweiten Titration mehr Oxalsäure verbraucht als bei der ersten, so lässt dies auf eine Beimischung von freiem Alkali schliessen. Man setzt daher dem Barytwasser etwas Chlorbaryum (etwa $^1/_{20}$ vom Gewichte des Baryumhydroxyds) hinzu, wodurch die Bildung von Alkalicarbonat verhindert wird, da dasselbe sich sofort mit dem Chlorbaryum zu Baryumcarbonat und Chlornatrium umsetzen würde. Im übrigen vergl. S. 651.

Das beschriebene Verfahren zur Absorption des Kohlendioxyds durch Barytwasser ist zweckmässig, wenn es sich darum handelt, geringe Mengen desselben, die sich nicht weit von dem normalen Gehalt der Luft entfernen, zu bestimmen, also in Fällen, wo grössere Luftmengen untersucht werden müssen. Bei Anwendung eines hinreichend grossen Aspirators erfordert der Apparat stundenlang keine oder wenig Ueberwachung.

2. Nach W. Hesse. Will man dagegen den Kohlendioxydgehalt eines mit Menschen gefüllten Raumes zu einer bestimmten Zeit ermitteln, so eignet sich das genannte Absorptionsverfahren nicht, weil

der Gehalt sich während der lange dauernden Operation ändert. In diesem Falle leistet das Verfahren von Hesse bessere Dienste. Dasselbe besteht darin, ein Gefäss von bekanntem Inhalte mit der zu untersuchenden Luft an Ort und Stelle zu füllen, ein gemessenes Volumen Barytwasser einfliessen zu lassen und nach erfolgter Bindung des Kohlendioxyds den Ueberschuss an Baryumhydroxyd im Gefässe selbst mit Oxalsäure zu titriren. Der Inhalt eines starkwandigen, conischen Gefässes (Fig. 108), bis zu einer kreisrunden Marke am Halse, bis zu welcher der doppelt durchbohrte Gummistopfen eingesetzt wird, ist ein für allemal ausgemessen. Die zu wählende Grösse des Gefässes, $^1/_4$ bis 1 Liter, richtet sich nach dem zu bestimmenden Kohlendioxydgehalte der Luft. Um die Luftprobe zu nehmen, füllt man den Kolben am Untersuchungsplatze mit Wasser, welches die Temperatur des Raumes hat, und entleert ihn, wonach man mit destillirtem Wasser nachspült; bei der ganzen Operation vermeidet man die Erwärmung des Kolbens durch die Hand und das Eindringen von Athemluft in denselben. Man setzt den Gummistopfen bis zur Marke ein und verschliesst die Oeffnungen durch Glasstäbe. Will man die Anwendung von Wasser vermeiden, so versieht man den Gummistopfen mit einem bis unter den Stopfen und mit einem bis auf den Boden des Kolbens reichenden Glasrohre und saugt durch letzteres die Luft mittelst einer Kautschukpumpe ein, wobei man so lange pumpt, bis man sicher sein kann, dass der Kolben mit der zu untersuchenden Luft gefüllt ist. Danach ersetzt man die Glasröhren durch Glasstäbe. Man füllt eine 10 ccm-Pipette mit der Barytlösung, führt die Spitze derselben nach Entfernung eines der Glasstabverschlüsse durch den Stopfen ein und lässt die Lösung auslaufen, indem man, wenn nöthig, den anderen Verschluss etwas lüftet. Nachdem man die Bürette herausgezogen hat, verschliesst man sofort wieder mit dem Glasstabe. Unter zeitweiligem Umschwenken lässt man das Gefäss einige Zeit stehen und stellt inzwischen den Titer des Barytwassers fest. Schliesslich setzt man die mit Oxalsäure gefüllte Bürette in eine der Oeffnungen des Stopfens ein und titrirt unter Umschwenken den Ueberschuss an Baryumhydroxyd zurück. Zur Titration von geringen Mengen von Kohlendioxyd wendet man Lösungen an, von welchen 1 ccm 0,1 ccm CO_2 entspricht (vergl. S. 651).

Fig. 108.

Einige Bemerkungen über das Messen und die Reduction des angewandten Luftvolumens sind hier am Platze. Das Auffangen und das Messen des zu analysirenden Luftvolumens kann auf verschiedene Weise geschehen, und der Gehalt der Luft an Kohlendioxyd wird entweder auf 100 ccm Luft gemessen bei t^0, b mm und mit dem wirklichen (unbekannten) Feuchtigkeitsgehalte, oder auf 100 ccm von 0°, 760 mm und im Trockenzustande bezogen.

1. Man misst das Volumen über Quecksilber bei t^0, dem Barometerstande b und dem augenblicklichen Feuchtigkeitsgehalte.
2. Man misst das Volumen unter denselben Verhältnissen in der trockenen Hesse'schen Flasche.
3. Man fängt die Luft in der mit Wasser gefüllten Hesse'schen Flasche auf.
4. Man saugt die Luft mittelst eines Aspirators durch die Absorptionsgefässe und erhält das Volumen entweder durch den bekannten Inhalt des Aspirators oder durch Messen der ausgeflossenen Wassermenge.

Bei der Methode 1., wie sie z. B. im Pettersson'schen Apparate ausgeführt wird, erhält man das Kohlendioxydvolumen einfach durch Absorption, und da vorher das Wasser ebenfalls durch Absorption entfernt wird, so kann man den Kohlendioxydgehalt direct in Volumprocenten entweder vom Luftvolumen in seinem natürlichen Zustande oder im Trockenzustande angeben.

Bei der Methode 2. (S. 663) erhält man das Kohlendioxydvolumen bei 0°, 760 mm und im Trockenzustande. Man bezieht also ein Volumen, ausgedrückt in Normalverhältnissen, auf ein Luftvolumen von gewöhnlichen Verhältnissen. Wollte man das Luftvolumen, welches gleich ist dem Inhalte des conischen Gefässes, nach der Formel (S. 137, 214) auf 0°, 760 mm und Trockenzustand umrechnen, so würde hierzu eine Grösse fehlen, nämlich die Tension des Wasserdampfes der Atmosphäre (siehe unten). Es bliebe nur übrig, die Luft beim Einfüllen in die Messflasche durch Trockenmittel zu saugen oder zu drücken, also die Bestimmung in einem bekannten Volumen trockener Luft auszuführen.

Bei dem Verfahren 3. wird durch die Berührung mit Wasser die nur theilweise mit Wasserdampf gesättigte Luft vollständig damit gesättigt, so dass man also die Reduction des Volumens auf 0°, 760 mm und Trockenzustand nach der Formel ausführen kann.

Dasselbe ist der Fall bei Anwendung eines mit Wasser gefüllten Aspirators (Methode 4.), wenn man dafür sorgt, dass die in denselben eingesogene Luft beim Beginn und beim Ende der Messung unter dem atmosphärischen Druck steht, was durch ein kleines auf dem Aspirator befindliches Quecksilbermanometer controlirt wird. Es ist aber bei 3. und 4. nicht auf einfache Weise möglich, den Kohlendioxydgehalt auf ein Luftvolumen mit dem wirklichen Feuchtigkeitgehalte zu berechnen, wie sich aus folgender Formel ergiebt. Bezeichnet V' das

bekannte Volumen kohlendioxydfreier Luft im Aspirator (unter dem Druck b der Atmosphäre), welche also mit Wasserdampf von der Tension f vollständig gesättigt ist, und V das Volumen, welches diese Menge Luft, kohlendioxydfrei gedacht, bei dem wirklichen, aber unbekannten Gehalte an Wasserdampf, dessen Tension f' ist, einnimmt, so ist U grösser als V, und es verhält sich $V : U = b - f : b - f'$, woraus $V = U \frac{b - f}{b - f'}$. Da nun f' (für gewöhnlich wenigstens) unbekannt ist, so lässt sich V nicht berechnen.

Percarbonate.

Kaliumpercarbonat, $K_2C_2O_6$, das Kaliumsalz der in freiem Zustande nicht bekannten Ueberkohlensäure, entsteht durch Elektrolyse einer auf −10 bis −15° abgekühlten, gesättigten Lösung von Kaliumcarbonat am positiven Pol als amorphes, bläuliches Pulver[1]). Das trockene Salz ist bläulich weiss, amorph und äusserst hygroskopisch und enthält stets mehr oder weniger Kaliumcarbonat und Kaliumhydrocarbonat beigemengt[2]). Beim gelinden Erwärmen zerfällt es in Carbonat, Kohlendioxyd und Sauerstoff:

$$K_2C_2O_6 = K_2CO_3 + CO_2 + O.$$

In eiskaltem Wasser ist es fast ohne Zersetzung löslich; mit Wasser von Zimmertemperatur bildet es unter Sauerstoffentwicklung Hydrocarbonat. Eine schnelle Zersetzung erfolgt indess erst bei erhöhter Temperatur. In Alkohol ist das Salz nur in sehr geringem Grade löslich.

Das Kaliumpercarbonat verhält sich gegenüber oxydirbaren Substanzen wie ein Oxydationsmittel. Jodkaliumstärkelösung wird durch festes Kaliumpercarbonat erst auf Zusatz von Säure gebläut, Bläuung tritt indess auch ein, wenn die Lösung zuvor bis fast auf 0° abgekühlt wird.

Schwefelblei wird durch eine Lösung des Percarbonats rasch zu Sulfat oxydirt:

$$(PbS + 4K_2C_2O_6 = PbSO_4 + 4K_2CO_3 + 4CO_2),$$

Indigolösung wird entfärbt, Wolle, Seide und Baumwolle werden gebleicht.

---

[1]) E. J. Constam und A. von Hansen, Zeitschr. f. Elektrochem. 3, 137, 445 (1896). — [2]) Behufs Reinigung kann man das Salz im Ueberschuss in eine ziemlich concentrirte Kalilauge eintragen und einige Zeit bei −5 bis −10° digeriren. Hierdurch wird das schwer lösliche Hydrocarbonat in leicht lösliches Kaliumcarbonat umgewandelt, so dass man nach dem Abfiltriren der Lauge ein hauptsächlich durch geringe Mengen von Kalilauge verunreinigtes Product erhält, welche leicht durch Waschen mit absolutem Alkohol entfernt werden können. In völlig trockenem Zustande erleidet das Kaliumpercarbonat nur sehr geringe oder gar keine Zersetzung.

Mangan- und Bleisuperoxyd werden unter heftiger Sauerstoffentwicklung reducirt nach den Gleichungen:

$$MnO_2 + K_2C_2O_6 = MnCO_3 + K_2CO_3 + O_2$$

$$PbO_2 + K_2C_2O_6 = PbCO_3 + K_2CO_3 + O_2$$

Silberoxyd zersetzt sich ebenfalls unter Sauerstoffentwicklung:

$$Ag_2O + K_2C_2O_6 = Ag_2CO_3 + K_2CO_3 + O.$$

Mit verdünnter Kalilauge setzt sich das Kaliumpercarbonat auch bei niedriger Temperatur (— 2°) um in Kaliumcarbonat und Wasserstoffsuperoxyd, welch letzteres in alkalischer Lösung rasch unter Sauerstoffentwicklung zerfällt:

$$K_2C_2O_6 + 2KOH = 2K_2CO_3 + H_2O_2.$$

Bei höherer Temperatur tritt sofort lebhafte Sauerstoffentwicklung ein.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt es in der Kälte nach der Gleichung:

$$K_2C_2O_6 + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2CO_2 + H_2O_2.$$

Diese Reaction dient zur quantitativen Bestimmung (siehe unten).

Die Ueberkohlensäure scheint in Aether gerade so wie die Ueberchromsäure löslich zu sein. Fügt man unter Abkühlen zu 2 g Kaliumpercarbonat $^1/_2$ g feste Phosphorsäure, dann Aether und einige Tropfen Wasser, so findet eine ziemlich heftige Reaction statt; giesst man danach den Aether ab und versetzt ihn mit alkoholischer Kalilauge, so scheidet sich Kaliumpercarbonat als bläulichweisser Niederschlag ab.

Mit Kobaltchlorür giebt die Lösung des Kaliumpercarbonats eine grüne Färbung und darauf einen grünen Niederschlag [1]).

Quantitative Bestimmung.

Man bringt 0,25 g Kaliumpercarbonat in 300 ccm kalte verdünnte Schwefelsäure (1 : 300), wobei unter heftiger Kohlendioxydentwicklung die Bildung von Wasserstoffsuperoxyd nach vorstehender Gleichung erfolgt. Das Wasserstoffsuperoxyd titrirt man mit $\frac{n}{10}$-Permanganatlösung nach S. 211 [2]).

Die Titration lässt sich auch auf jodometrischem Wege nach S. 212 ausführen.

---

[1]) A. Bach, Chem. Centralbl. S. 828, 1897. II. — [2]) F. P. Treadwell, Kurzes Lehrbuch d. anal. Chem., S. 415 (1902).

Cyanwasserstoff.

Qualitativer Nachweis.

Die Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) ist eine sehr schwache Säure; ihre wässerige Lösung röthet Lackmuspapier nicht, und aus ihren Verbindungen mit den Alkalimetallen und den Metallen der alkalischen Erden wird sie schon durch Kohlendioxyd ausgetrieben. Die wasserfreie Säure sowohl als die concentrirte wässerige Lösung zersetzen sich besonders schnell am Lichte unter Abscheidung eines braunen Körpers und Bildung von Ammoniak; die reine verdünnte Säure bildet dabei etwas Ameisensäure. Zusatz einer sehr geringen Menge von Mineralsäure oder von Ameisensäure verhindert oder verlangsamt diese Zersetzung. Concentrirte Mineralsäuren, sowie kochende Alkalien zersetzen die Blausäure unter Wasseraufnahme in Ammoniak und Ameisensäure:

$$HCN + 2H_2O + HCl = NH_4Cl + H.CO.OH$$

$$HCN + 2H_2O + KOH = NH_3 + H_2O + H.CO.OK.$$

Von den Salzen der Cyanwasserstoffsäure sind die der Alkalien und der alkalischen Erden, ferner Quecksilber- und Goldcyanid in Wasser löslich. Die Verbindungen mit den übrigen schweren Metallen sind in Wasser unlöslich oder schwer löslich, lösen sich aber sehr leicht in den Lösungen der Alkalicyanide. Einige Schwermetalle, z. B. das Nickel, bilden dabei wirkliche Doppelsalze, Cyannickel-Cyankalium, aus welchen auch nach längerem Kochen der Lösung das unlösliche einfache Cyanid, $NiCy_2$, wieder ausfällt, wenn man die Lösung mit Salzsäure zersetzt (vergl. Bd. I, S. 402). Andere Schwermetalle bilden zunächst ebenfalls ein Doppelsalz, wie das Nickel, kocht man aber die Lösung, so findet eine Umsetzung in der Weise statt, dass beim Ansäuern nun kein Cyanmetall mehr ausfällt. Die Zusammensetzung der entstandenen Verbindung entspricht derjenigen der Haloidsalze, indem das Alkalimetall, z. B. Kalium, mit einem Säurerest verbunden ist, welcher das Schwermetall in Verbindung mit dem sämmtlichen Cyan enthält. Die entsprechende Wasserstoffsäure wird beim Zersetzen mit einer stärkeren

Säure frei. Die wichtigsten dieser Verbindungen sind das Kobaltidcyankalium $K_6 . Co_2 (CN)_{12}$ (Bd. I, S. 424), das Ferro- und Ferricyankalium, $K_4 . Fe (CN)_6$, $K_6 . Fe_2 (CN)_{12}$ (siehe weiter unten).

Cyankalium und Cyannatrium schmelzen beim Glühen unter Luftabschluss ohne Zersetzung; die Cyanide der Schwermetalle werden beim Glühen alle zersetzt, wobei die Verbindungen der edlen Metalle in Cyan und Metall zerfallen. Die Zersetzung ist indessen zunächst nicht vollständig. Beim Glühen von Quecksilbercyanid verflüchtigt sich Cyan und Quecksilber, während ein braunes Pulver, das Paracyan, zurückbleibt, welches dieselbe Zusammensetzung wie Cyan hat und sich beim Erhitzen in einem Strome von Kohlendioxyd in Cyangas verwandelt. Cyansilber giebt beim Glühen Cyangas unter Hinterlassung eines Gemenges von metallischem Silber und Paracyansilber, welches nach anhaltendem Glühen in reines Silber umgewandelt wird. Die Cyanide der unedlen Schwermetalle zersetzen sich beim Glühen in Stickstoff und Kohlenmetall.

Alle Cyanverbindungen werden durch Erhitzen und Abdampfen mit concentrirter Schwefelsäure unter Bildung von Kohlenoxyd und Ammoniumsulfat zersetzt:

$$2\,KCN + 2\,H_2SO_4 + 2\,H_2O = K_2SO_4 + (NH_4)_2SO_4 + 2\,CO;$$

verdünnte Schwefelsäure zersetzt die Cyanide der Alkalien und alkalischen Erden leicht, die der Schwermetalle schwierig.

Die nachstehenden Reactionen gelten, mit Ausnahme der Rhodanreaction, nicht für Lösungen des Quecksilbercyanids, dessen Verhalten weiter unten besonders besprochen wird.

Silbernitrat erzeugt in der Lösung der freien Blausäure oder in Lösungen der Cyanide einen weissen flockigen Niederschlag von Cyansilber, $AgCN$, unlöslich in Wasser und verdünnter Salpetersäure, löslich in Ammoniak, in Natriumthiosulfat und in Cyankalium. Handelt es sich daher um Nachweis des Cyans im Cyankalium, so muss so viel Silberlösung zugesetzt werden, dass das zunächst gebildete lösliche Doppelsalz Cyansilber-Cyankalium ($AgCN, KCN$) vollständig in das einfache Cyansilber umgewandelt wird. Stellt man die Reaction in umgekehrter Weise an, indem man die Cyankaliumlösung in die Silberlösung tropft, so tritt der Niederschlag sofort auf. Freie Cyanwasserstoffsäure übersättigt man am besten zunächst mit Ammoniak, fügt dann Silberlösung hinzu und säuert mit Salpetersäure an. (Link und Möckel siehe weiter unten.)

Durch Erwärmen mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure wird das Cyansilber unter Entwicklung von Blausäure zersetzt. Die Zersetzung in der Glühhitze wurde oben schon erwähnt. Durch das Verhalten in diesen beiden Fällen unterscheidet sich das Cyansilber von Chlor-, Brom- und Jodsilber.

Mercuronitrat fällt graues metallisches Quecksilber unter gleich-

zeitiger Bildung von löslichem Quecksilbercyanid (Unterschied von Chlor-, Brom- und Jodmetall):

$$2\,KCN + Hg_2(NO_3)_2 = Hg + Hg(CN)_2 + 2\,KNO_3.$$

Fügt man zu einer Lösung von Cyanwasserstoff oder von Cyanid eine Lösung von Ferrosalz, welche etwas Ferrisalz enthält, also z. B. eine Lösung von Eisenvitriol, welche entweder durch Stehen an der Luft theilweise oxydirt ist, oder welcher man einen Tropfen Ferrichlorid zugesetzt hat, alsdann Kalilauge bis zur alkalischen Reaction und säuert schliesslich mit Salzsäure an, so entsteht ein tief blauer Niederschlag von Berlinerblau, $Fe_4(FeCy_6)_3$.

Die Reaction, welche zur Bildung dieses Niederschlages führt, besteht theoretisch darin, dass Ferrocyankalium auf Eisenoxydsalz einwirkt:

$$3\,K_4FeCy_6 + 2\,Fe_2Cl_6 = Fe_4(FeCy_6)_3 + 12\,KCl.$$

Das hierzu nöthige Ferrocyankalium entsteht aus der Umsetzung des Cyankaliums mit dem Ferrosalz:

$$6\,KCy + FeSO_4 = K_4FeCy_5 + K_2SO_4.$$

Nun entsteht aber, wie der Versuch zeigt, der Niederschlag von Berlinerblau auf Zusatz der Kalilauge, wobei die Farbe desselben indess durch die Farbe des gleichzeitig gefällten Ferro-Ferrihydroxyds in Blaugrün verwandelt wird. Letzterer Niederschlag löst sich beim Ansäuern mit Salzsäure auf, und die Farbe des ungelöst bleibenden Berlinerblaues tritt hervor. Obgleich nach den Gleichungen die Gegenwart von Kalilauge nicht erforderlich ist, tritt, wie vorhin erwähnt, die Bildung des Niederschlages doch nur auf Zusatz der Lauge ein.

Vermischt man die Lösung eines Cyanids mit so viel gelbem Schwefelammonium, dass sie gelblich erscheint, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, so enthält der Rückstand Schwefelcyankalium:

$$KCy + (NH_4)_2S_5 = 4\,KCyS + (NH_4)_2S.$$

Während des Eindampfens entfärbt sich die Flüssigkeit infolge der Zersetzung des Polysulfids.

Löst man den Rückstand in verdünnter Salzsäure und fügt einige Tropfen Eisenchlorid hinzu, so entsteht die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids.

Freie Blausäure verwandelt man vorher durch Versetzen ihrer Lösung mit etwas Kali- oder Natronlauge in Alkalicyanid.

Diese Reaction ist auch auf die Lösung des Quecksilbercyanids anwendbar, weil durch Zusatz des Schwefelammoniums Umsetzung in unlösliches Quecksilbersulfid und lösliches Rhodanammonium stattfindet:

$$HgCy_2 + 2(NH_4)_2S_5 = HgS + 2\,NH_4CyS + (NH_4)_2S.$$

Das Ammoniummonosulfid verflüchtigt sich während des Abdampfens, und aus dem Rückstande erhält man durch Ausziehen mit

Wasser die Lösung des Rhodanammoniums, welche mit Salzsäure und Eisenchlorid geprüft wird.

Auf unlösliche Cyanverbindungen lässt sich die Rhodanreaction nach A. Fröhde[1]) in folgender Weise anwenden. Man erhitzt eine kleine Menge Natriumthiosulfat am Oehr eines Platindrahtes, bis das Krystallwasser entwichen ist und die Masse sich aufbläht. Alsdann bringt man eine Spur der zu prüfenden Substanz hinzu und erhitzt kurze Zeit in der Flamme; sobald der Schwefel zu brennen anfängt, taucht man die Masse in einige Tropfen Eisenchlorid, die man vorher verdünnt und mit etwas Salzsäure angesäuert hat, und erhält alsdann um den Draht herum die blutrothe Färbung des Eisenrhodanids, welche sich allmählich durch die ganze Flüssigkeit ausbreitet und constant ist. Hierzu muss aber Eisenchlorid in genügender Menge vorhanden sein, weil ein Theil desselben durch den aus dem überschüssigen Schwefelnatrium entwickelten Schwefelwasserstoff reducirt wird. Die Aufschliessung des Cyanids beruht nämlich darauf, dass das Thiosulfat sich beim Erhitzen in Pentasulfid und Sulfat zersetzt:

$$4\,Na_2S_2O_3 = Na_2S_5 + 3\,Na_2SO_4.$$

Das Natriumpentasulfid wandelt das Cyanid, ähnlich wie bei der Reaction auf nassem Wege, in Rhodanid um, z. B.:

$$2\,AgCy + Na_2S_5 = 2\,NaCyS + Ag_2S + 2\,S,$$

wobei aber stets Pentasulfid im Ueberschuss ist, um die erwähnte Bildung von Schwefelwasserstoff zu veranlassen. Erhitzt man die Masse nach dem Einbringen der Probe zu lange, so wird das gebildete Rhodannatrium wieder zerstört. Die Methode ist namentlich geeignet, Cyansilber von Chlor-, Brom- und Jodsilber zu unterscheiden.

Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, dass keine stickstoffhaltigen organischen Substanzen, z. B. Horn, zugegen sind, weil diese beim Zusammenschmelzen mit Natriumthiosulfat Rhodannatrium bilden. Da auch Leuchtgas Cyan enthalten kann, so ist die Anwendung einer Spiritusflamme rathsam.

Eine Reaction, welche nicht so empfindlich ist wie die vorstehenden, welche aber zur Erkennung von Cyanalkali neben Ferrocyankalium dienen kann, besteht darin, die mässig concentrirte Lösung mit ein wenig Pikrinsäurelösung (1 Thl. Pikrinsäure, 250 Thle. Wasser) zu kochen, wobei die Flüssigkeit sich durch das entstehende Kaliumsalz der Pikrocyamin- oder Isopurpursäure dunkelroth färbt. Damit die Rothfärbung nicht durch die starke Gelbfärbung der Pikrinsäure verdeckt oder gestört wird, darf man bei Gegenwart von nur wenig Cyanid nur so viel Pikrinsäure zusetzen, dass die Lösung eben gelb gefärbt erscheint. Die rothe Färbung tritt alsdann häufig erst

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 362 (1863).

beim Erkalten und längeren Stehen der Flüssigkeit ein. Ferrocyankalium giebt die Reaction nicht.

Nach den Versuchen von A. Link und R. Möckel[1]) ist die Rhodanreaction bei weitem die empfindlichste. Man erhält noch eine geringe Rothfärbung bei einer Verdünnung von 1 HCy : 4000000 H_2O. Man muss nur, wenn es sich um den Nachweis von Spuren freier Blausäure handelt, der mit Schwefelammonium vermischten Lösung einen Tropfen Natronlauge zusetzen, um die bei der Wasserbadtemperatur mögliche Verflüchtigung des Rhodanammoniums zu verhindern. Die wässerige Lösung des Abdampfrückstandes macht man mit zwei bis drei Tropfen Salzsäure sauer und lässt sie dann vor dem Zusatz des Eisenchlorids einige Minuten stehen.

Wie schon erwähnt, lässt sich das Cyan in Lösungen des Quecksilbercyanids nicht durch die genannten Reactionen, mit Ausnahme der Rhodanreaction, nachweisen. Man kann die Lösung auch durch Schwefelwasserstoff zersetzen, das Quecksilbersulfid abfiltriren und hat dann eine Lösung von freier Blausäure, in welcher sämmtliche angeführte Reactionen, am einfachsten aber die Rhodanreaction, angestellt werden können. Das Quecksilbercyanid giebt mit Schwefelwasserstoff direct schwarzes Sulfid und unterscheidet sich dadurch vom Quecksilberchlorid, welches der Reihe nach eine weisse, gelbe, orange, braune und zuletzt schwarze Fällung giebt, indem, so lange noch ungenügend Schwefelwasserstoff zugesetzt ist, sich Doppelverbindungen von Chlorid und Sulfid bilden.

Quecksilberoxyd löst sich schon in der Kälte in Lösungen der Blausäure sowie der Alkalicyanide zu Quecksilbercyanid. Bei letzterem Lösungsprocess bildet sich Alkalihydroxyd:

$$2\,KCy + HgO + H_2O = HgCy_2 + 2\,KOH.$$

Die Lösungen des Quecksilbercyanids werden also auch nicht durch Alkalihydroxyde gefällt, ebenso wenig durch Alkalicarbonate, Ammoniak oder Jodkalium, wodurch sich das Quecksilbercyanid ebenfalls von den übrigen Quecksilbersalzen unterscheidet.

Ausser durch Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium, wie schon erwähnt, wird Quecksilbercyanid auch durch Salzsäure unter Entwicklung von Blausäure zersetzt, von verdünnter Schwefelsäure dagegen wenig. Wie Salzsäure wirkt auch Oxalsäure oder verdünnte Schwefelsäure in Gegenwart von Chlornatrium, so dass man mit diesen Mischungen die Blausäure, wenigstens zum grössten Theil, abdestilliren kann. Dieses Verhalten ist wichtig für den Nachweis des Cyanquecksilbers in organischen Massen bei Vergiftungsfällen, indem Speisen oder der Mageninhalt, welche gewöhnlich Kochsalz enthalten, beim Destilliren mit Oxalsäure (oder auch mit Weinsäure) ein blausäurehaltiges Destillat

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 455 (1878).

liefern; vergl. auch P. C. Plugge[1]). Die Eigenschaft des Quecksilbercyanids, in Aether löslich zu sein, wird benutzt, um dasselbe von in Aether unlöslichen Cyanverbindungen (Ferro- und Ferricyankalium) zu trennen, siehe H. Beckurts[2]).

Gewichtsanalytische Bestimmung der Cyanwasserstoffsäure.

Freie Blausäure lässt man in eine überschüssige Lösung von Silbernitrat laufen, säuert mit Salpetersäure an und lässt das Cyansilber ohne Erwärmen absitzen. Den Niederschlag filtrirt man entweder auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt, oder man filtrirt ihn auf einem nicht gewogenen Filter ab und verwandelt das Cyansilber durch Glühen im Porzellantiegel bei Rothgluth bis zum constanten Gewicht in metallisches Silber.

Die wässerige Lösung eines Cyanids wird in derselben Weise behandelt. Man kann indess auch die Silberlösung zur Cyanidlösung fügen, wobei alsdann der Niederschlag erst erscheint, wenn mehr Silber vorhanden ist, als zur Bildung des Doppelsalzes erforderlich ist (vergl. S. 668). Die Cyanidlösung oder die Silberlösung vor vollständiger Ausfällung anzusäuern, ist nicht zu empfehlen, weil hierdurch Verluste an Cyanwasserstoffsäure entstehen können.

Maassanalytische Bestimmung nach Liebig.

Diese in der Technik am meisten benutzte Methode gründet sich auf das S. 668 erwähnte Verhalten einer Cyanidlösung beim Zusatz von Silbernitratlösung, wonach die Flüssigkeit so lange klar bleibt, bis alles Cyanid, z. B. Cyankalium, in das Doppelcyanid Cyansilber-Cyankalium übergeführt ist:

$$2\,KCy + AgNO_3 = KCy, AgCy + KNO_3$$
$$KCy, AgCy + AgNO_3 = 2\,AgCy + KNO_3.$$

Die Endreaction besteht also im Auftreten einer Trübung von Cyansilber. Da nach der ersten der beiden Gleichungen 1 Mol. Silbernitrat 2 Mol. Cyanid oder Cyanwasserstoff entspricht, so zeigt 1 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung (16,869 g $AgNO_3$ im Liter) 0,005 368 g Cyanwasserstoff an.

Zur Ausführung der Titration einer Lösung von Cyanwasserstoff nach dem ursprünglichen, meist noch angewandten Verfahren, versetzt man ein abgemessenes Volumen der Lösung, welches ungefähr 0,1 g HCy enthält, mit Natron- oder Kalilauge bis zur stark alkalischen Reaction, lässt die Silberlösung so lange unter Umschütteln einfliessen, als

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 18, 408 (1879). — [2]) Ebenda 23, 117 (1884); 36, 743 (1897).

der Niederschlag von Cyansilber sich noch auflöst, und erkennt am Auftreten einer bleibenden, opalisirenden Trübung das Ende der Reaction.

Bemerkungen. Beim Abmessen von Blausäure setzt man auf die Pipette ein mit körnigem Natronkalk oder mit einer Mischung von Glaubersalz und Kalk gefülltes Röhrchen. Der Zusatz von Alkalilauge hat den Zweck, das zur Bildung des Doppelsalzes nöthige Cyankalium zu bilden. Ohne diesen Zusatz käme das Princip der Methode nicht in Anwendung; denn man müsste in diesem Falle, wo das Cyansilber nicht gelöst würde, so lange Silberlösung zusetzen, bis kein Niederschlag mehr entstände, und es entspräche 1 Mol. $AgNO_3$ 1 Mol. HCy. Die Titration wäre dann die gleiche wie die der Chlormetalle. Das Liebigsche Verfahren hat aber gerade den Vorzug, dass die Endreaction im Auftreten einer Trübung in einer klaren Lösung besteht, anstatt im Ausbleiben einer Fällung in einer trüben Flüssigkeit. Die Gegenwart von Chlorid ist nicht schädlich, weil die Reaction in der Weise verläuft, dass nur Cyansilber-Cyankalium gebildet wird und nach dessen vollständiger Bildung sich Cyansilber als Endreaction ausscheidet, gerade so, als wenn kein Chlorid vorhanden wäre. Denigès hat dieses, wie weiter unten ausgeführt wird, theoretisch und experimentell nachgewiesen.

Die Titration nach Liebig hat den Uebelstand, dass das beim Zusatz der Silberlösung sich ausscheidende Cyansilber wegen seiner krümeligen Beschaffenheit namentlich gegen Ende der Operation sich nur langsam im noch vorhandenen überschüssigen Cyankalium auflöst. J. Volhard[1]) hatte schon auf diesen Punkt aufmerksam gemacht und, um eine schnellere Lösung des Cyansilbers, sowie eine deutlichere Endreaction zu erzielen, die Anwendung viel verdünnterer Silberlösung empfohlen. In diesem Falle muss die Silberlösung aber abgewogen werden, weil die Büretten zu klein sind. Auch dürfen keine Ammoniumsalze zugegen sein, weil die Kalilauge aus denselben Ammoniak frei macht, welches wegen seiner lösenden Wirkung auf Cyansilber die Ausfällung des letzteren, also die Endreaction, verhindert. Man hat versucht, die Endreaction durch einen Zusatz von Chlornatrium als Indicator zur Lösung zu verschärfen, in der Annahme, dass sich in diesem Falle, nach erfolgter Bildung des Doppelsalzes Cyansilber-Cyankalium, Chlorsilber als Endreaction bilden würde. Abgesehen davon, dass die Reaction thatsächlich hierdurch nicht verbessert wird, ist auch die Annahme, dass sich Chlorsilber bei der Endreaction ausscheidet, irrig. G. Denigès[2]) hat nämlich nachgewiesen, erstens, dass in Gegenwart von Haloidsalz, sei es Chlor-, Brom- oder Jodkalium, sich kein Chlor-, Brom- oder Jodsilber in der Lösung bilden kann, so lange noch Cyankalium im Ueberschuss vorhanden ist, sondern dass sich immer

---

[1]) Ann. d. Chem. **190**, 49 (1878). — [2]) Ann. de Chim. et de Phys. [7] 6, 381 (1895).

das Doppelsalz Cyansilber-Cyankalium bildet. Dieser Nachweis gründet sich auf den Vergleich der Bildungswärme des letztgenannten Doppelsalzes mit den Bildungswärmen der Silberhaloide (AgCl, AgBr, AgJ); denn, da die Bildungswärme des Cyansilber-Cyankaliums immer grösser ist als diejenige des Chlor-, Brom- oder Jodsilbers, so muss sich nach dem Princip der grössten Arbeit (Berthelot) immer das genannte Doppelsalz bilden.

Dass sich kein Haloidsilber in der Lösung bilden kann, geht übrigens auch aus dem quantitativen Verlauf der Titration hervor, welcher zeigt, dass in Gegenwart von Chlorkalium nicht mehr Silber verbraucht wird als in Abwesenheit desselben. In reiner Cyankaliumlösung verläuft die Reaction nach der Gleichung:

$$2\,KCy + AgNO_3 = AgCy, KCy + KNO_3,$$

in welcher 1 Mol. Silbernitrat auf 2 Mol. Cyankalium verbraucht wird; ersetzt man nun 1 Mol. KCy durch 1 Mol. KCl, so müsste, wenn die Reaction nach der Gleichung:

$$KCy, KCl + AgNO_3 = AgCl, KCy + KNO_3$$

verliefe, dieselbe Menge Silber verbraucht werden, wie im ersteren Falle; thatsächlich aber wird nur die Hälfte verbraucht, somit kann sich kein Chlorsilber unter diesen Umständen bilden.

Zweitens hat Denigès wieder durch Betrachtung der thermischen Verhältnisse gezeigt, dass nach erfolgter vollständiger Bildung des Doppelsalzes Cyansilber-Cyankalium ein Ueberschuss von Silber, auch in Gegenwart von Chlorkalium, die Bildung von Cyansilber als Endreaction bewirkt und kein Chlorsilber gefällt wird, weil die Bildungswärme des Cyansilbers bei der Zersetzung des Doppelsalzes grösser ist als die des Chlorsilbers.

Ist Bromkalium anstatt Chlorkalium zugegen, so besteht der die Endreaction bildende Niederschlag aus einem Gemisch von Cyansilber und Bromsilber, weil die Bildungswärmen der beiden Salze näher zusammen liegen.

Enthält die Lösung dagegen Jodkalium, so besteht der Niederschlag nur aus Jodsilber, weil dessen Bildungswärme grösser ist als die des Cyansilbers bei der Zersetzung des Doppelsalzes.

Diese theoretischen Folgerungen hat Denigès durch Analyse der die Endreaction in den drei Fällen bildenden Niederschläge auch experimentell bestätigt.

Die Anwendung des Jodkaliums als Indicator macht nun die Titration zu einer äusserst scharfen, wenn man nicht in Gegenwart eines fixen Alkalis, sondern in ammoniakalischer Lösung titrirt. In diesem Falle löst sich das vorübergehend ausfallende Cyansilber leicht auf, während infolge der Unlöslichkeit des Jodsilbers in Ammoniak die Endreaction mit aller Bestimmtheit auftritt. Die Titration kann anstatt

in wässeriger Lösung auch in alkoholischer Lösung bis zu 75 Proc. Alkohol enthaltend ausgeführt werden.

Die Titration der wässerigen Cyanwasserstoffsäure nach Denigès gestaltet sich demnach so, dass man ein etwa 0,1 g HCy enthaltendes Volumen derselben zu einer Mischung von 100 ccm Wasser und 10 ccm Ammoniak fügt, etwa 10 Tropfen einer 20 proc. Jodkaliumlösung zusetzt und darauf mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung bis zur bleibenden Trübung titrirt.

Maassanalytische Betimmung der Cyanide der Alkalien, der alkalischen Erden, der löslichen Doppelcyanide, sowie unlöslichen Cyanide.

Nimmt man als Beispiel für die Analyse der Alkalicyanide das wichtigste derselben, das Cyankalium, in reinem Zustande vorausgesetzt, so löst man eine gewogene Menge zu einem bestimmten Volumen in Wasser auf, und benutzt einen aliquoten, etwa 0,1 g KCy enthaltenden Theil zur Titration. Nach der Liebig'schen Methode verfährt man dann, wie S. 8 beschrieben wurde, mit dem Unterschiede, dass keine Alkalilauge zugesetzt wird.

Nach Denigès fügt man zu 100 ccm Lösung, welche etwa 0,1 g KCy enthalten, 10 ccm Ammoniak, die oben angegebene Menge Jodkalium und titrirt wie beschrieben.

Die Lösung der Cyanide der alkalischen Erden zersetzt man mit Soda, in Gegenwart von Magnesia unter Zusatz von etwas Natronlauge, bringt das Ganze durch Verdünnen auf ein bestimmtes Volumen und titrirt in einem aliquoten, abfiltrirten Volumen das Cyanalkali nach Liebig, oder besser nach Denigès auf Zusatz von Ammoniak und Jodkalium.

Aus den Lösungen von Doppelcyaniden, wie Zinkkaliumcyanid, kann man das Metall durch Schwefelalkali fällen; nachdem man im Filtrate vom Metallsulfid das überschüssige Alkalisulfid durch Bleicarbonat entfernt hat, titrirt man mit Silberlösung.

Aus unlöslichen, durch Salzsäure zersetzbaren Cyaniden treibt man die Cyanwasserstoffsäure mittelst eines Destillationsapparates in vorgelegte verdünnte Kalilauge über. Da die Cyanwasserstoffsäure jedoch bei Gegenwart freier Säuren leicht theilweise in Ameisensäure übergeht, so lässt man die Salzsäure während der Destillation aus einem Hahntrichter nur tropfenweise in den Destillationskolben ausfliessen, so dass also während der Hauptperiode der Destillation keine freie Salzsäure zugegen ist, und dass gegen Ende, wenn die Salzsäure im Ueberschuss vorhanden sein muss, die Cyanwasserstoffsäure überdestillirt ist. Das im Destillate enthaltene Cyankalium wird wie vorhin angegeben titrirt.

Da Cyanquecksilber weder durch Silbernitrat, noch durch Jod-

kalium oder durch Alkalien gefällt wird, so sind die beschriebenen Bestimmungen auf dieses Salz nicht anwendbar. Man scheidet daher das Quecksilber durch Schwefelnatrium ab. Das Reagens darf kein Polysulfid enthalten, weil sich sonst Schwefelcyanalkali bilden kann, wodurch also bei der Titration zu wenig Cyan gefunden würde. Da Schwefelammonium mehr zur Bildung von Polysulfid geneigt ist als Schwefelnatrium, so giebt man einer frisch bereiteten Lösung des letzteren Reagens den Vorzug, die man erhält, indem man 10 ccm Natronlauge (specifisches Gewicht 1,08) mit 25 ccm Wasser verdünnt, die Lösung mit gewaschenem Schwefelwasserstoffgas sättigt, 10 ccm der angewandten Natronlauge hinzufügt und das Ganze zu 1 Liter verdünnt.

Man fällt die Lösung von etwa 0,5 g Quecksilbercyanid in einem 200 ccm-Kolben auf Zusatz von 5 ccm der obigen Natronlauge mit 25 ccm Natriummonosulfid (siehe vorhin), überzeugt sich mittelst Bleipapier, dass wirklich ein geringer Ueberschuss des Reagens vorhanden ist, und entfernt den letzteren durch Zufügen von 10 ccm einer 10 proc. Lösung von Zinksulfat und etwa 10 Tropfen Bleiessiglösung. Nachdem man mit Wasser bis auf 200 ccm verdünnt hat, filtrirt man, fügt zu 100 ccm des Filtrats 10 ccm Ammoniak und titrirt auf Zusatz von Jodkalium als Indicator wie beschrieben. 1 ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung $= 0,02505$ g $HgCy_2$.

Zur gewichtsanalytischen Bestimmung des Quecksilbercyanids versetzt man nach H. Rose und R. Finkener[1]) die Lösung des Quecksilbercyanids mit einer ammoniakalischen Lösung von Zinknitrat (etwa 2 Thle. Zinksalz auf 1 Thl. Quecksilbersalz) und fügt nach und nach Schwefelwasserstoff hinzu, bis durch ferneren Zusatz eine weisse Fällung von Schwefelzink entsteht, welche also anzeigt, dass sämmtliches Quecksilbersulfid gefällt ist. Der Sulfidniederschlag wird mit sehr verdünntem Ammoniak ausgewaschen. Das Filtrat, in welchem das Cyan als Cyanzink enthalten ist, wird mit überschüssiger Silbernitratlösung versetzt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Das Cyansilber wäscht man zuerst durch Decantiren unvollständig aus und erhitzt es hierauf, zur Zersetzung von mitgefälltem Cyanzink, mit einer Lösung von Silbernitrat. Das Auswaschen und die weitere Behandlung geschieht wie S. 672 beschrieben wurde.

Handelt es sich um Bestimmung des Quecksilbers, so löst man die Sulfide in Königswasser, verdünnt, um die Einwirkung der überschüssigen Salpetersäure bei der nachfolgenden Reduction abzuschwächen, stark mit Wasser und fällt das Quecksilber als Chlorür nach Bd. I, S. 47.

Maassanalytische Bestimmung des Cyanwasserstoffs nach Fordos und Gélis[2]).

Diese Methode, welche nur in gewissen Fällen einen Vorzug vor

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 288 (1862). — [2]) Journ. de Pharm. et de Chim. [3] 23, 48 (1853).

der Silbermethode hat, beruht auf der Zersetzung des Jodkaliums durch freies Jod nach der Gleichung:

$$KCy + J_2 = KJ + JCy.$$

Eine Cyankaliumlösung, welche man mit Jodlösung versetzt, wird erst gelb gefärbt, wenn die Umsetzung im Sinne der vorstehenden Gleichung vollendet ist. Als Endreaction benutzt man die auftretende Gelbfärbung und erhält auf diese Weise genauere Resultate als bei Zusatz von Stärkelösung, weil das gebildete Jodcyan ebenfalls Jodstärkereaction giebt [vergl. auch S. 685 [1])]. Zur Bestimmung von Cyankalium löst man nach F. Mohr 5 g Salz in 500 ccm Wasser, nimmt 5 ccm der Lösung (= 0,05 g K Cy) und fügt mit Kohlendioxyd gesättigtes Wasser (z. B. Selterswasser) hinzu, um freies Alkali, auf welches Jod einwirkt, in Hydrocarbonat überzuführen. Alsdann titrirt man mit $^1/_{20}$-Normaljodlösung bis zur bleibenden Gelbfärbung. Kohlensäurehaltiges Wasser muss auch zugesetzt werden, wenn freies Ammoniak zugegen ist. Ammoniumsalze stören die Reaction nicht. Anstatt des kohlensäurehaltigen Wassers kann man bei Gegenwart von Aetzalkali allein auch $^1/_2$ g Natriumhydrocarbonat zusetzen.

Soll freie Blausäure bestimmt werden, so macht man die Lösung unter Beobachtung des genannten Verdünnungsverhältnisses mit Natronlauge schwach alkalisch, fügt kohlensäurehaltiges Wasser hinzu und verfährt wie vorhin.

Diese Methode lässt sich nach Moldenhauer (loc. cit.) gut zur directen Bestimmung des Quecksilbercyanids benutzen, indem man ein Volumen von etwa 400 ccm Lösung, enthaltend etwa 0,1 g Salz, mit $^1/_{10}$-Normaljodlösung titrirt. Wenn sich dabei rothes oder gelbes Quecksilberjodid ausscheidet, was vorkonmt, wenn mehr Quecksilber in Lösung ist, als der Formel $Hg(CN)_2$ entspricht, so löst man dasselbe durch Zusatz von etwas Jodkalium auf.

Aus einer Lösung von Zinkkaliumcyanid braucht bei Anwendung dieser Methode das Zink nicht abgeschieden zu werden; man versetzt mit Natriumhydrocarbonat und titrirt mit Jodlösung. Dieses Verfahren findet Anwendung bei der Untersuchung der cyanhaltigen Laugen in der Goldextraction.

Cyanate.

Qualitativer Nachweis.

Die Salze der Cyansäure, CNOH, haben für die analytische Chemie praktische Bedeutung, weil sie im Cyankalium angetroffen werden und bei der Werthbestimmung dieses Productes in Frage kommen.

Kaliumcyanat bildet sich bei der Reduction von Metalloxyden durch

---

[1]) Mohr-Classen, Titrirmethode, S. 332 (7. Aufl., 1896) u. C. Meineke, Zeitschr. f. anorg. Chem. 2, 157 ff. (1892).

schmelzendes Cyankalium (siehe S. 555). In fester Form sind die Alkalicyanate selbst bei dunkler Rothgluth ziemlich beständig.

Salzsäure oder Schwefelsäure zersetzt die Cyanate unter Aufbrausen von Kohlendioxyd mit derselben Leichtigkeit wie Carbonate; gleichzeitig bildet sich das Ammoniumsalz der angewandten Säure:

$$KCNO + 2HCl + H_2O = KNO_3 + NH_4NO_3 + CO_2.$$

Zersetzt man das feste Salz mit concentrirter Säure, so reisst das entweichende Kohlendioxyd etwas unzersetzte Cyansäure mit und hat infolge dessen einen stechenden Geruch. Zu quantitativen Zwecken darf daher nur verdünnte Säure benutzt werden (siehe weiter unten). Die Bildung von Ammoniumsalz ist ebenfalls zu beachten, wenn es sich, wie weiter unten beschrieben wird, um eine Kalibestimmung handelt (S. 681).

Silbernitrat fällt aus der Lösung eines Alkalicyanats weisses flockiges Silbercyanat, welches im Gegensatz zum Silbercyanid in Salpetersäure ziemlich leicht löslich ist (wichtig für die quantitative Bestimmung von Cyanat neben Cyanid). Ammoniak löst Silbercyanat wie Silbercyanid.

In anbetracht der leichten Zersetzbarkeit der Cyanatlösungen müssen die zur Bestimmung dienenden Lösungen frisch bereitet sein. Die Zersetzung erfolgt nach dem Schema:

$$2KCNO + 4H_2O = K_2CO_3 + (NH_4)_2CO_3.$$

Die quantitative Bestimmung der Cyanate siehe bei der Analyse des Cyankaliums.

Analyse des Cyankaliums und Bestimmung von Cyanat neben Cyanid.

Auf die Bestimmung des Cyanats im Cyankalium wurde früher kein Gewicht gelegt. Seitdem aber das Cyankalium ein so bedeutender Handelsartikel für die Photographie, Galvanoplastik und namentlich für die Goldgewinnung geworden ist, bildet dasselbe auch den Gegenstand genauerer Untersuchungen. In der Photographie sowohl wie auch hauptsächlich in der Galvanoplastik dient das Product zum Auflösen von Silbersalzen, welche alle darin löslich sind. Die Goldextraction beruht auf nachstehender Reaction:

$$4KCN + 2Au + O + H_2O = 2KAu(CN)_2 + 2KOH.$$

In allen Fällen also kommt nur der Gehalt an Cyanid als werthbestimmend in betracht, welcher innerhalb grosser Grenzen schwankt. Als Beimengungen enthält das Handelsproduct Alkalicarbonat, Alkalicyanat, Chloralkalien, Alkalisulfid und Cyannatrium. Da letzteres Salz für die Technik bei den meisten Anwendungen dieselbe Wirkung hat wie das Cyankalium, so berechnet man gewöhnlich den Gesammtcyan-

gehalt einfach auf Cyankalium, wobei es dann vorkommen kann, dass ein Product, trotz erheblicher Verunreinigungen, bei einem genügenden Gehalt an Cyannatrium mehr als 100 procentig gefunden wird, weil 25,84 CN, auf NaCN berechnet, 48,72, auf KCN berechnet hingegen 64,70 geben (der theoretische Gehalt des Cyankaliums ist 39,94 Proc. CN). Was den Gehalt an Alkalicyanat anlangt, welcher für die Technik nutzlos ist, so stört derselbe die Bestimmung des Cyanids nicht, weder bei der gewichtsanalytischen Cyanbestimmung, da das anfangs gefällte Silbercyanat in Salpetersäure leicht löslich ist, noch bei der meist gebräuchlichen Titrirmethode, da sich in diesem Falle das Cyanat wie Chlorid verhält (siehe oben S. 673). Die Bestimmung wird jedoch nothwendig, wenn es sich um eine Gesammtanalyse des Productes handelt. Mit der Bestimmung von Cyanat neben Cyanid haben sich eingehender befasst: A. H. Allan[1]), Feldtmann und Bettel[2]), J. W. Mellor[3]), E. Victor[4]), O. Herting[5]).

Enthält das zu untersuchende Cyankalium Schwefel in Form von Sulfid, so schüttelt man die Lösung von 10 g des Salzes mit einer kleinen Menge von frisch gefälltem Bleicarbonat oder von Wismuthhydroxyd. Letzteres erhält man, indem man entweder Wismuthnitrat mit Wasser verreibt und Ammoniak im Ueberschuss hinzufügt, oder indem man basisches Wismuthnitrat mit Natronlauge zersetzt und in beiden Fällen den Niederschlag mit Wasser auswäscht.

Man filtrirt vom Sulfidniederschlage ab, welcher eventuell zur Bestimmung des Schwefels dienen kann, und bringt das Filtrat auf 1000 ccm. Handelt es sich nur um Bestimmung des Cyanids, so titrirt man 50 ccm der Lösung (= 0,5 g Substanz) auf Zusatz von Ammoniak und Jodkalium mit $^1/_{10}$-Normalsilberlösung nach S. 675. 1 ccm der verbrauchten Silberlösung entspricht 0,01294 g KCy (vergl. S. 672).

Zur Bestimmung des Cyanats neben Cyanid benutzt Mellor die von Allen angegebene Methode der Cyanattitration, welche darauf beruht, das durch überschüssige Silberlösung gefällte Silbercyanat auszuwaschen, in einer gemessenen Menge Normalsalpetersäure zu lösen und die überschüssige Salpetersäure mit Normalnatronlauge zurückzutitriren. Demnach fällt Mellor Cyanid und Cyanat durch Silberlösung aus, behandelt den Niederschlag von Silbercyanid und -cyanat mit Normalsalpetersäure, welche nur das Cyanat auflöst, und titrirt die überschüssige Salpetersäure zurück. Das Auswaschen des gemengten Silberniederschlages muss mit eiskaltem Wasser geschehen. Ueber die Bedingungen zur vollständigen Lösung des Silbercyanats neben dem Cyanid durch Salpetersäure sind die Vorschriften verschieden. Mellor digerirt bei 50° ohne Angabe der Dauer der Behandlung. Herting

---

[1]) Commercial Organic Analysis 3, 484 (1896). — [2]) Proc. of the Chem. and Metallurgical Soc. of South-Africa 1, 274 (1894 bis 1897). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 40, 17 (1901). — [4]) Ebenda 40, 462 (1901). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1901, S. 585.

hält mit C. Moldenhauer[1]) ein wenigstens einstündiges Erhitzen auf dem Wasserbade für nöthig. Victor dagegen bewirkt die Trennung ohne jedes Erhitzen in schwach salpetersaurer Lösung.

Die Methode von Victor besteht darin, in zwei gleichen Volumen der Cyankaliumlösung einmal Cyanid und Cyanat in der wässerigen Lösung durch ein gemessenes Volumen titrirter Silberlösung auszufällen und das nicht verbrauchte Silber im Filtrate nach Volhard zurückzutitriren; dann in der zweiten Probe nach Hinzufügen von Salpetersäure, also nach dem Auflösen des Silbercyanats, im Filtrate vom Silbercyanid wieder das in Lösung befindliche Silber nach Volhard zu bestimmen. Bei der letzten Titration wird man also mehr Silber in Lösung finden, und dieses Plus entspricht dem Cyanat.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass sowohl die Methode von Mellor als die von Victor nur in dem Falle direct anwendbar sind, wenn der mit Salpetersäure zu behandelnde Niederschlag kein anderes in dieser Säure lösliches Silbersalz enthält als Silbercyanat. Gewöhnlich enthält jedoch das Cyankalium Kaliumcarbonat, so dass der Silberniederschlag aus Cyanid, Cyanat und Carbonat (neben Chlorid, welches als unlöslich nicht in betracht kommt) besteht. Man würde also nach beiden Methoden das in Salpetersäure lösliche Silbercarbonat als Cyanat bestimmen, und, um diesen Fehler zu vermeiden, muss die Kohlensäure vorher abgeschieden werden. Zu diesem Zweck versetzt man die Lösung des Cyankaliums mit Calciumnitrat; Baryumnitrat darf nicht benutzt werden, weil Baryumcyanat schwer löslich ist. Der Niederschlag von Calciumcarbonat kann zur Bestimmung des im Cyankalium enthaltenen Carbonats benutzt werden. Wenn das Cyankalium ausser Carbonat auch noch Kaliumhydroxyd enthält, so mengt sich dem vorhin genannten Silberniederschlag auch Silberoxyd bei, also eine Substanz, welche ebenfalls in Salpetersäure löslich ist. Man setzt daher dem Filtrate vom Calciumcarbonat etwas neutrales, chlorfreies Magnesiumnitrat hinzu, welches sich mit dem Kaliumhydroxyd in unlösliches Magnesiumhydroxyd und neutrales Kaliumnitrat umsetzt. Ob dieser Zusatz nöthig ist, erfährt man durch einen qualitativen Versuch, indem man eine Probe der Lösung mit Calciumnitrat fällt und zum Filtrat vom Calciumcarbonat Magnesiumnitratlösung hinzufügt.

Man verfährt also unter Anwendung der Methode von Victor in folgender Weise. 100 ccm (= 1,0 g Substanz) der nach S. 679 bereiteten Lösung werden mit einer Calciumnitratlösung in geringem Ueberschuss, und wenn nöthig, auch mit etwas Magnesiumnitratlösung versetzt. Man filtrirt ab, wäscht den Niederschlag aus und bringt das Filtrat auf 200 ccm. Man theilt das Filtrat genau in zwei Hälften und bringt jede (= 0,5 g) Substanz in ein Kölbchen von 200 ccm. Zu jeder dieser Lösungen fügt man ein gleiches gemessenes Volumen $^1/_{10}$-Normal-

[1]) Lunge-Böckmann's chem. techn. Unt.-Meth. I, 488 (3. Aufl. 1899).

silberlösung, welches mehr als hinreichend ist, um Cyanid und Cyanat zu fällen, und versetzt eine der Proben ausserdem mit etwa 10 ccm verdünnter Salpetersäure (spec. Gew. 1,2). Diese Probe erwärmt man, um der vollständigen Lösung des Silbercyanats sicher zu sein, etwa eine Stunde lang auf dem Wasserbade, lässt erkalten und füllt beide Proben mit Wasser bis auf 200 ccm. Beide Flüssigkeiten werden durch trockene Filter abfiltrirt und in aliquoten, gleichen Theilen der Filtrate das Silber nach Volhard (Bd. I, S. 9) bestimmt; hierzu muss auch der bis dahin nicht mit Salpetersäure versetzte Theil mit dieser Säure angesäuert werden. Waren in der Probe, in welcher das gefällte Silbercyanat durch Salpetersäure gelöst wurde, v ccm $^1/_{10}$-Normalsilberlösung gefunden worden und in dem anderen v', so enthält der aliquote Theil des Filtrats $(v-v')$ 0,00806 g Kaliumcyanat, eine Menge, welche auf das Ganze umzurechnen ist.

O. Herting (loc. cit.) gründet eine Methode zur Bestimmung von Cyanat neben Cyanid auf die Zersetzung beider Verbindungen durch eine Säure und Ermittelung des Ammoniakstickstoffs in dem bei der Zersetzung aus dem Cyanat gebildeten Ammoniumsalze der angewandten Säure.

Die Zersetzung des Kaliumcyanats durch Salzsäure z. B. erfolgt nach dem Schema:

$$KCNO + 2\,HCl + H_2O = KCl + NH_4Cl + CO_2.$$

Das Kaliumcyanid wird dabei einfach in Kaliumchlorid und Cyanwasserstoff zersetzt.

Man zersetzt die Lösung von 0,2 bis 0,5 g des käuflichen Cyankaliums in einigen Cubikcentimetern Wasser mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure in einer Porzellanschale, verdampft auf dem Wasserbade zur Trockne, löst den Rückstand in Wasser und bestimmt in dieser Lösung den Ammoniakgehalt durch Destillation mit Natronlauge (Bd. I, S. 868 bis 871), indem man das Ammoniak in vorgelegter $^1/_5$-Normalschwefelsäure auffängt und deren Ueberschuss mit $^1/_5$-Normalammoniak zurücktitrirt. Die Umrechnung des gefundenen Ammoniaks oder Stickstoffs auf Cyanat ergiebt sich leicht aus der vorstehenden Gleichung.

Die Bildung von Ammoniaksalz bei der Zersetzung von Alkalicyanat durch eine Säure ist zu berücksichtigen, wenn es sich um Bestimmung von Kalium und Natrium im Cyankalium handelt. Dampft man zu diesem Zweck 50 ccm der nach S. 679 dargestellten entschwefelten Lösung nach dem Ansäuern mit Salzsäure ein, so darf nicht unterlassen werden, den Rückstand zur Verjagung des gebildeten Ammoniumsalzes schwach zu glühen, ehe man die Trennung und Bestimmung von Kalium und Natrium vornimmt (Bd. I, S. 841 ff.). Wenn auch das Cyannatrium für die meisten technischen Verwendungen, namentlich für die Goldextraction, dieselbe Wirkung hat wie das Cyankalium, so erweist

es sich doch, nach R. Kayser[1]), bei der galvanischen Vergoldung als schädlich, indem sich schwer lösliches Natrium-Aurocyanid bildet, welches sich an der Goldanode abscheidet. Der Einfluſs, welchen die Nichtberücksichtigung eines Natriumgehaltes auf das Analysenresultat hat, wurde S. 678 erwähnt.

Einen Eisengehalt, welcher beim Auflösen des Cyankaliums Anlass zur Bildung von Ferrocyankalium geben kann, bestimmt man, indem man den Rückstand, welcher nach dem Zersetzen der Substanz mit verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und Schmelzen in der Platinschale erhalten wird, mit metallischem Zink behandelt und das gebildete Ferrosulfat mit Permanganat titrirt (Bd. I, S. 446).

Zur Bestimmung von Chlor giebt man zu einer im Porzellantiegel geschmolzenen Probe des Cyankaliums in kleinen Mengen eine Mischung von 1 Thl. Kaliumnitrat und 5 Thln. Natriumcarbonat. Im wässerigen Auszuge der Schmelze bestimmt man das Chlor nach den gewöhnlichen Methoden.

Bestimmung von Cyan neben Chlor, Brom, Jod.

1. Man bestimmt das Cyan in einer Probe durch Titration; in einer anderen Probe fällt man das Cyan mit dem Halogen (es wird natürlich nur die Anwesenheit eines Halogens vorausgesetzt) zusammen mittelst Silbernitrat, wägt den bei 100° auf gewogenem Filter getrockneten Niederschlag und berechnet das Halogen aus der Differenz zwischen dem Gewicht des Niederschlages und dem berechneten Gewicht des Cyansilbers.

2. Zur directen Bestimmung des Halogens fällt man mit Silbernitrat, bestimmt, wie vorhin, das Gesammtgewicht des bei 100° getrockneten Silberniederschlages und erhitzt denselben ganz oder zum Theil in einer zugeschmolzenen Glasröhre mit Salpetersäure vom specifischen Gewicht 1,2 mehrere Stunden lang auf 100°, oder eine Stunde lang auf 150°. Hierdurch wird das Cyansilber vollständig zersetzt. Man filtrirt den Inhalt der Röhre nach dem Verdünnen mit Wasser und wägt das ausgewaschene Halogensilber nach dem Erhitzen bis zum Schmelzen. Das Cyansilber ergiebt sich aus der Differenz. War das Halogen Brom oder Jod, so fügt man der Salpetersäure eine geringe Menge Silbernitratlösung hinzu (vergl. S. 688, 4 u. Elementaranalyse).

3. C. Moldenhauer[2]) giebt eine Trennung an, welche auf der Umwandlung des Cyansilbers in lösliches Cyanquecksilber beruht, indem man den Silberniederschlag mit Quecksilberacetat kocht. Man stellt das Reagens dar durch Erwärmen von gefälltem Quecksilberoxyd mit verdünnter Essigsäure.

---

[1]) Chem.-Ztg. 16, 1148 (1892). — [2]) Lunge-Böckmann, Chem.-techn. Unt.-Meth. I, S. 483 (4. Aufl. 1899).

Man übergiesst den ausgewaschenen Silberniederschlag mit etwa 100 ccm Wasser und 5 ccm verdünnter Essigsäure, in welcher etwas Quecksilberoxyd aufgelöst ist, kocht auf, filtrirt und wäscht aus. Die dem Cyan entsprechende Menge Silber befindet sich neben Quecksilbercyanid im Filtrate. Man versetzt mit Salpetersäure, fällt das Silber mit Salzsäure aus und bestimmt es am besten durch Reduction im Wasserstoffstrome als Metall, weil das Gewicht des Chlorsilbers durch mitgerissenes Quecksilber leicht etwas zu hoch gefunden wird. Aus dem Gewichte des Silbers berechnet man das Cyan.

Sind mehrere Halogene neben Cyan zu bestimmen, so fällt man zunächst die Halogene und Cyan durch überschüssiges Silbernitrat aus.

Nachdem man das Gesammtgewicht der Silberverbindungen durch Trocknen bei 100° ermittelt hat, erhitzt man einen aliquoten Theil des Niederschlages im Porzellantiegel bis zum vollständigen Schmelzen, wobei das Silbercyanid zersetzt wird (siehe S. 668), reducirt das Halogensilber mit Zink und schwach mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser und bestimmt in der Lösung die Halogene.

Schwefelcyanwasserstoffsäure (Rhodanwasserstoffsäure).

Die Rhodanalkalien sind in Wasser und in Alkohol löslich. Letztere Eigenschaft kann zur Scheidung von in Alkohol unlöslichen Salzen dienen. Silber, Quecksilber, Kupfer, Gold bilden in Wasser unlösliche Rhodanverbindungen. Eisenrhodanid ist löslich. Der Schwefelgehalt der festen Rhodanide lässt sich nach dem Schmelzen mit Soda auf Holzkohle durch die Heparreaction nachweisen (Unterschied von den Cyaniden).

Die empfindlichste Reaction ist die intensive Rothfärbung beim Zusatz von Ferrisalzlösung (vergl. Bd. I, S. 441). Nach den Untersuchungen von G. Krüss und H. Moraht[1]) bildet sich hierbei nicht Ferrirhodanid, $Fe(CNS)_3$, sondern das Doppelsalz Kaliumeisenrhodanid, $Fe(CNS)_3 . 9\,KCNS$, eine Verbindung, welche die Genannten im festen Zustande, 4 Mol. Krystallwasser enthaltend, dargestellt haben. In wasserfreiem Aether ist das Doppelsalz unlöslich. In wasserhaltigem Aether dagegen, wie er beim Schütteln mit der wässerigen rothen Lösung immer erhalten wird, löst sich die Verbindung, zersetzt sich aber sofort in Rhodankalium und Eisenrhodanid, und letzteres löst sich im Aether mit rother Farbe auf.

Da die Reaction also nach Schema:

$$FeCl_3 + 12\,KCNS = Fe(CNS)_3 . 9\,KCNS + 3\,KCl$$

verläuft, so muss jedenfalls ein entsprechender Ueberschuss von Reagens zugesetzt werden, wenn es sich um den Eisennachweis handelt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 2061, 2065 (1889).

Der Nachweis von Rhodan im Ammoniumsulfat, welches wie alle Ammoniumsalze die Reaction verhindert, gelingt nach H. Offermann[1]) leicht, wenn man das feste Salz mit absolutem Alkohol schüttelt und im Filtrate mit Eisenchloridlösung reagirt.

Silbernitrat erzeugt einen weissen, flockigen, in kalter verdünnter Salpetersäure und in verdünnter Salzsäure unlöslichen, in Ammoniak löslichen Niederschlag von Rhodansilber, AgCNS. Beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure, unter Zusatz von etwas Salpetersäure löst sich das Rhodansilber leicht (Unterschied von Chlorsilber). Das Nähere siehe unter Bestimmung von Chlorid neben Rhodanid.

Eine Lösung von Kupfersulfat, welche mit schwefliger Säure vermischt ist, fällt auch in sehr verdünnten Lösungen weisses Kupferrhodanür, $Cu_2(CNS)_2$.

Durch Erwärmen mit verdünnter Salpetersäure werden Rhodanidlösungen unter vorübergehender Rothfärbung und darauffolgender stürmischer Gasentwicklung zersetzt. Der Schwefel des Rhodans wird zu Schwefelsäure oxydirt, und es entweicht Stickoxyd und Blausäure oder, wenn letztere auch zersetzt wird, Kohlendioxyd.

Quantitative Bestimmung.

Die einfachste und fast allein in betracht kommende Methode ist die titrimetrische nach Volhard (S. 352 und Bd. I, S. 9). Man färbt die schwach mit Schwefelsäure oder Salpetersäure angesäuerte Lösung, welche etwa 0,1 g Rhodanwasserstoff in 100 ccm enthält, mit Eisenlösung und lässt $\frac{1}{n}$-Normalsilberlösung bis zum Verschwinden der rothen Färbung hinzufliessen.

Gewichtsanalytische Methoden, welche in speciellen Fällen benutzt werden, siehe weiter unten.

Jodometrische Bestimmung des Rhodanwasserstoffs.

Rhodanide werden durch Jod in neutraler Lösung sowohl bei gewöhnlicher als bei erhöhter Temperatur wenig oder gar nicht zersetzt. In Gegenwart von Natriumhydrocarbonat wirkt Jod bei gewöhnlicher Temperatur energisch auf das Rhodan ein, indem der Schwefel desselben zu Schwefelsäure oxydirt wird, während sich gleichzeitig Jodcyan bildet. E. Rupp und A. Schied[2]), welche diese Reaction studirten, haben gefunden, dass die Umsetzung nach folgender Gleichung verläuft:

$$\underset{96,53}{KCNS} + \underset{8\,.\,125,9}{8\,J} + 4\,H_2O = H_2SO_4 + 6\,HJ + KJ + CNJ,$$

[1]) Biedermann's Centralbl. Agric.-Ch. 22, 507 (1893). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2191 (1902).

wonach also 8 At. Jod 1 Mol. Rhodan entsprechen, oder 1 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung = 0,001207 g KCNS (H = 1). Da die Reaction sich gegen Ende hin verlangsamt, so kann dieselbe titrimetrisch nur in der Weise verwerthet werden, dass man eine im Ueberschuss zugefügte Menge Jod genügend lange einwirken lässt und dann das nicht verbrauchte Jod zurücktitrirt. Da, wie die Gleichung zeigt, Jodcyan gebildet wird, so darf nach dem S. 677 Gesagten keine Stärke zugesetzt werden; weil aber Lösungen, welche viel Jodcyan neben Jodkalium enthalten, einen leichten Stich ins Gelbliche haben und aus dem vorher angeführten Grunde mit Thiosulfat auf Farblos titrirt werden muss, so dürfen grössere Mengen Rhodanid nicht angewandt werden. Die genannten Autoren empfehlen, das zu titrirende Volumen so zu bemessen, dass nicht mehr als etwa 20 ccm $\frac{n}{10}$-Jodlösung verbraucht werden, was ungefähr 0,025 g KCNS entspricht.

Zur Ausführung der Bestimmung versetzt man die Rhodanidlösung mit 1 g festem Natriumhydrocarbonat nebst einer gemessenen Menge $\frac{n}{10}$-Jodlösung im Ueberschuss und lässt das Ganze in einer mit Glasstöpsel gut verschlossenen Flasche ein halbe Stunde lang stehen. Danach wird der Jodüberschuss mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat zurücktitrirt.

Die Flasche muss gut verschlossen sein, um während des langen Stehens einen Verlust durch Verflüchtigung von Jod zu vermeiden; damit nun aber kein zu starker Druck durch entwickeltes Kohlendioxyd entsteht, lässt man die Flasche ohne zu schütteln ruhig stehen, wenn dabei auch ein Theil Natriumhydrocarbonat ungelöst bleibt.

A. Thiel[1]) hat an der vorstehend beschriebenen Methode auszusetzen, dass die so scharfe Jodstärkereaction nicht verwerthet werden kann und dass nur geringe Mengen Rhodanid titrirt werden dürfen. Beiden Uebelständen, welche in ursächlichem Zusammenhange stehen, lässt sich dadurch abhelfen, dass man die Lösung nach erfolgter Oxydation mit Jod durch Salzsäure ansäuert. Hierdurch wird das Jodcyan in Gegenwart von Jodkalium unter Abscheidung von freiem Jod zersetzt, so dass also nichts mehr im Wege steht, den Ueberschuss an Jod unter Zusatz von Stärke zurückzutitriren, und demnach auch grössere Mengen Rhodanid titrirt werden können. Die in betracht kommenden Reactionen sind folgende.

1. Oxydation des Rhodanids in Gegenwart von Natriumhydrocarbonat (letzteres Salz ist der Einfachheit halber in der Gleichung S. 684 fortgelassen):

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 35, 2766 (1902).

$$KCNS + 8J + 8NaHCO_3 = Na_2SO_4 + 6NaJ + KJ + CNJ + 8CO_2 + 4H_2O.$$

2. Ansäuern der Lösung, nachdem die vorhergehende Reaction vollendet ist:

$$KJ + CNJ + HCl = KCl + HCN + J_2.$$

Zieht man die beiden getrennt verlaufenden Reactionen in eine Gleichung zusammen:

$$KCNS + 6J + 8NaHCO_3 + HCl = Na_2SO_4 + 6NaJ + KCl + HCN + 8CO_2 + 4H_2O,$$

so ergiebt sich, dass nach diesem Verfahren 6 At. Jod 1 Mol. Rhodan entsprechen.

Was die Ausführung der Methode anlangt, so zieht Thiel es vor, die ganze Menge des zugefügten Natriumhydrocarbonats vor dem Zusatz der Jodlösung aufzulösen, um sicher zu sein, dass die bei der Oxydation gebildete Schwefelsäure und Jodwasserstoffsäure (S. 684) neutralisirt werden. Um einen zu grossen Druck in der Flasche zu vermeiden, setzt man den Stopfen nur lose ein, damit das Kohlendioxyd entweichen kann. Auch hält der genannte Autor es für besser, die mit Jod versetzte Lösung etwa vier Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, weil die Reaction auch von der Temperatur beeinflusst wird und nach seinen Versuchen bei 18° nach drei Stunden noch unvollständig war.

Man verfährt demnach in folgender Weise. 10 ccm einer etwa 0,1 g KCNS enthaltenden Lösung werden mit 2 g Natriumhydrocarbonat versetzt, die zur Auflösung des letzteren nöthige Menge Wasser hinzugefügt und nach erfolgter Auflösung 50 ccm $\frac{n}{10}$ - Jodlösung hinzugegeben. Nach vierstündigem Stehen in lose verschlossener Glasstöpselflasche säuert man mit 20 ccm doppelt normaler Salzsäure an und titrirt sofort mit $\frac{n}{10}$ -Thiosulfatlösung unter Zusatz von Stärke zurück.

Nachweis und Bestimmung von Chlorid neben Rhodanid.

1. Fällung der beiden Silberverbindungen und Zersetzung des Rhodansilbers durch Schwefelsäure nach J. Volhard[1]). Man fällt die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung mit überschüssigem Silbernitrat, filtrirt und saugt den Niederschlag, ohne ihn auszuwaschen, trocken. Dann bringt man ihn sammt dem Filter in einen Kolben, übergiesst mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Volumen Wasser verdünnt wurde, und erwärmt. Wenn der Niederschlag sich geschwärzt und zusammengeballt hat, giebt man vorsichtig

[1]) Ann. Chem. 190, 42 (1878).

einige Tropfen Salpetersäure hinzu. Hierbei bleibt das Chlorsilber, wenn es in erheblicher Menge vorhanden ist, grösstentheils ungelöst; war nur wenig vorhanden, so kann vollständige Lösung eintreten. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Chlorsilber aber wieder aus und ist frei von Rhodansilber. Verlust an Chlor findet hierbei nicht statt.

2. Zerstörung des Rhodans vor der Fällung mit Silber nach Volhard (loc. cit.). Rhodanwasserstoffsäure wird durch Salpetersäure beim Erhitzen auf dem Wasserbade vollständig oxydirt, ohne dass Verflüchtigung von Chlor stattfindet, wenn die Lösung genügend verdünnt ist. Man erhitzt die Lösung von 2 bis 3 g der Rhodanverbindung in 400 bis 500 ccm Wasser auf dem Wasserbade und setzt in kleinen Antheilen Salpetersäure zu, so lange noch eine Wirkung zu bemerken ist. Die Lösung wird unter zeitweiligem Ersatz des verdampften Wassers so lange auf dem Wasserbade erhitzt, bis eine Probe mit einer durch Salpetersäure entfärbten Eisenoxydlösung keine Reaction auf Rhodan mehr giebt. Dann macht man mit Ammoniak alkalisch, dampft in einer Schale etwa ein Drittel der Flüssigkeit ab und bestimmt das Chlor nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach S. 352.

Das Rhodan wird in beiden Fällen durch Differenz bestimmt, indem man Chlor und Rhodan mit überschüssiger titrirter Silberlösung fällt, den Ueberschuss an Silber nach S. 352 zurücktitrirt und auf diese Weise die Menge von Chlor plus Rhodan erhält.

Handelt es sich um den Nachweis von Spuren von Chlor, so erhitzt man die Lösung, die dann nicht so sehr verdünnt zu sein braucht, auf Zusatz von Salpetersäure nur bis zum Aufhören der Gasentwicklung, fügt darauf einen Ueberschuss von Natriumcarbonat hinzu, verdampft in der Platinschale zur Trockne und glüht. Die mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des Glührückstandes wird mit Silberlösung auf Chlor geprüft.

3. Abscheidung des Rhodans als Kupferrhodanür nach C. Mann[1]). Leitet man in ein Gemisch von Rhodanalkali und Kupfersulfat Schwefelwasserstoff ein, so fällt anfangs nur weisses Kupferrhodanür, und erst durch längere Einwirkung wird dieses in Schwefelkupfer umgewandelt. Enthält die Lösung mehr Kupfersalz, als zur Fällung des Rhodans erforderlich ist, und unterbricht man den Gasstrom, wenn Schwefelkupfer sich auszuscheiden beginnt, so dass also noch reichlich Kupfer in Lösung ist und kein freier Schwefelwasserstoff oder durch diesen freigemachte Rhodanwasserstoffsäure vorhanden sein kann, so enthält das Filtrat vom Kupferrhodanür und Kupfersulfid das Chlorid ohne Beimengung von Rhodanid. Um nach dieser Methode Chlorid in den käuflichen Alkalirhodaniden nachzuweisen oder zu bestimmen, löst man etwa 5 g des Salzes in etwa 100 ccm kaltem Wasser, versetzt mit etwa 100 ccm einer kalten 20 procentigen Kupfervitriol-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 668 (1889).

lösung und leitet Schwefelwasserstoff ein. Sobald die Ausscheidung von Schwefelkupfer beginnt, fügt man noch etwa 40 ccm der Kupfervitriollösung hinzu, rührt gut um, filtrirt und wäscht aus. In dem mit Salpetersäure angesäuerten Filtrate wird das Chlor durch Fällen mit Silberlösung nachgewiesen bezw. bestimmt.

4. Bestimmung des Rhodans aus der nach Oxydation gebildeten Schwefelsäure; Trennung von Chlorid, Cyanid nach W. Borchers[1]). Die S. 682 angegebene Oxydation des Silbercyanids mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre ist auch auf Rhodansilber anwendbar, wobei der Schwefel desselben zu Schwefelsäure oxydirt wird. Borchers fand, dass die Oxydation leicht im offenen Gefässe vor sich geht, wenn man anstatt der getrockneten Silberverbindungen die frisch gefällten, noch feuchten Niederschläge mit Salpetersäure behandelt.

Man löst 10 bis 20 g des Salzgemisches zu 1 Liter und bestimmt in einer Probe der Lösung den Gesammtsilberverbrauch (a) nach Volhard (S. 687).

Eine zweite Probe versetzt man mit der vorhin festgestellten, zur Gesammtfällung gerade ausreichenden Menge Silberlösung und filtrirt den Niederschlag schnell ab. Ein Auswaschen ist nur nöthig, wenn Sulfate zugegen sind. Alsdann spritzt man den Niederschlag vom durchstochenen Filter mit Salpetersäure vom spec. Gew. 1,37 bis 1,40 in einen kleinen Kolben und erhitzt unter Ersatz der verdampften Salpetersäure zum Kochen so lange, bis keine rothen Dämpfe mehr entweichen. Sollten nach $^3/_4$ stündigem Kochen noch rothe Dämpfe auftreten, so rühren dieselben von Papierfasern her; die Zersetzung ist alsdann sicher vollständig. Man verdünnt, filtrirt und berechnet aus dem Gewichte des rückständigen Chlorsilbers (b) das Chlor.

Das im Filtrate gelöste Silber ist die Summe des an Cyan und Rhodan gebunden gewesenen Silbers. Ausserdem enthält das Filtrat den ganzen Schwefelgehalt des Rhodans in Form von Schwefelsäure. Zur Bestimmung des Silbers und der Schwefelsäure kann man entweder ersteres mit Salzsäure fällen, als Chlorsilber wägen und im Filtrate davon die Schwefelsäure mit Chlorbaryum fällen, oder, was schneller zum Ziele führt, man fällt zuerst die Schwefelsäure mit Baryumnitrat und titrirt im Filtrate vom Baryumsulfat, nach theilweiser Abstumpfung der Säure, das Silber nach Volhard (S. 352).

Man hat also drei Daten, aus welchen sich das Chlor, das Rhodan und das Cyan, letzteres aus der Differenz, berechnen lassen.

Die dem Cyan plus Rhodan entsprechende Silbermenge, welche durch Titration vorhin bestimmt wurde, ergiebt sich auch als Differenz aus dem bei der ersten Titration gefundenen Gesammtsilberverbrauch (a) und dem im Chlorsilber (b) enthaltenen Silber. Will man sich mit

[1]) Rep. d. anal. Chem. 1, 130 (1881).

dieser Differenzbestimmung nicht begnügen, so dient sie jedenfalls als Controle.

Ist nur Chlor neben Rhodan oder Chlor neben Cyan vorhanden, so genügen zwei Titrationen: die Bestimmung (a) und die Titration des an Rhodan oder Cyan gebundenen Silbers nach Oxydation mit Salpetersäure und Abfiltriren des Chlorsilbers (b).

Die Analyse eines Gemisches von Rhodanid und Cyanid ergiebt sich aus der Titration (a) und der Bestimmung des Schwefels in der Lösung, welche durch Oxydation des feuchten Niederschlages der beiden Silberverbindungen erhalten wurde.

Ist neben Chlor, Rhodan und Cyan noch Ferrocyan zu bestimmen, so verfährt man, wie folgt: Man titrirt zunächst eine Probe mit Silberlösung und erfährt die von der Gesammtmenge der Säure verbrauchte Silbermenge. Bei dieser Titration ist indess so zu verfahren, dass man das als Indicator dienende Eisenoxydsalz erst nach vollständiger Ausfällung der Silbersalze, also erst beim Zurücktitriren des Silberüberschusses zusetzt, weil sonst mit dem ersten Silberniederschlage Berlinerblau gefällt würde. In einer zweiten Probe fällt man das Ferrocyan mit einer chlorfreien Eisenoxydsalzlösung, filtrirt ab und verfährt mit dem Filtrat, wie bei den vorhergehenden Bestimmungen angegeben.

Um Brom oder Jod neben Rhodanverbindungen nachzuweisen und zu bestimmen, kann man das S. 687, 2 angegebene Verfahren nicht einschlagen, da bei der Oxydation mit Salpetersäure ein Verlust nicht zu vermeiden wäre. Man zersetzt das Rhodan entweder durch Salpetersäure in der zugeschmolzenen Röhre (S. 682, 2) oder durch Schmelzen mit Salpeter und Soda. Im ersteren Falle erhitzt man entweder das zu untersuchende Rhodanid auf Zusatz von etwas Silbernitrat, oder das durch Ausfällen mit Silberlösung erhaltene Gemenge der Silbersalze im zugeschmolzenen Rohr mit Salpetersäure drei bis vier Stunden bei etwa 160°. Beim Verdünnen mit Wasser bleiben die Halogenverbindungen ungelöst zurück.

Die Schmelzoperation wird in der Weise vorgenommen, dass man das Salzgemisch mit dem 10- bis 15 fachen Gewicht trockenen Natriumcarbonats mischt, dieses Gemenge durch gelindes Erhitzen im Porzellantiegel trocknet, zerreibt und dann allmählich in 8 bis 10 Thle. geschmolzenen Salpeter einträgt. Die grosse Menge Natriumcarbonat soll die heftige Reaction des Salpeters auf das Rhodanid dämpfen, und das Vortrocknen des Gemisches ist nöthig, weil die Alkalirhodanide begierig Feuchtigkeit aus der Luft anziehen.

Die Bestimmung des Ammoniaks im Rhodanammonium muss durch Destillation mit gebrannter Magnesia vorgenommen werden, weil fixe Alkalien auch aus dem Rhodan Ammoniak entwickeln.

Unter Benutzung der S. 684 beschriebenen jodometrischen Rhodan-

bestimmung lässt sich Rhodan- neben Cyan- und Chlorwasserstoff in folgender Weise bestimmen.

Rhodanid neben Chlorid. Man fällt in einer Probe der Lösung Rhodan und Chlor durch überschüssige $\frac{n}{10}$ - Silbernitratlösung und titrirt den Ueberschuss an Silber nach dem Ansäuern mit Salpetersäure mittelst $\frac{n}{10}$ - Rhodanlösung unter Zusatz von Ferrilösung nach Volhard zurück (Bd. I, S. 9).

Eine zweite Probe der Lösung, welche bei Anwesenheit von viel Rhodan kleiner als die vorige zu nehmen ist, versetzt man, wie S. 684 angegeben, mit festem Natriumhydrocarbonat, überschüssiger $\frac{n}{10}$ - Jodlösung, lässt eine halbe Stunde ruhig stehen und bestimmt durch Rücktitration des Jodüberschusses das verbrauchte Jod und daraus das Rhodan

$$\left(1 \text{ ccm } \frac{n}{10}\text{- Jodlösung} = 0{,}001\,207\,\text{g } KCNS\right).$$

Waren bei der ersten Titration auf 10 ccm der Rhodanid-Chloridlösung a ccm Silberlösung verbraucht worden und bei der zweiten Titration, ebenfalls auf 10 ccm, b ccm $\frac{n}{10}$ - Jodlösung, so entsprechen letztere $\frac{b}{8}$ ccm $\frac{n}{10}$ - Silberlösung, weil die Reactionen des Rhodans auf Silberlösung und Jodlösung nach folgenden Gleichungen verlaufen:

$$KCNS + AgNO_3 = KNO_3 + AgCNS$$
$$KCNS + 8J + 4H_2O = H_2SO_4 + 6HJ + KJ + CNJ.$$

Die Chloridmenge entspricht also $\left(a - \frac{b}{8}\right)$ ccm Silberlösung.

Rhodanid neben Cyanid. Man ermittelt den Gesammtsilberverbrauch nach Volhard wie bei der vorigen Bestimmung.

Zur Bestimmung des Rhodans entfernt man den Cyanwasserstoff durch 15 bis 20 Minuten langes Kochen der Lösung der beiden Salze mit 0,3 bis 0,5 g Weinsäure im offenen Kolben mit aufgesetztem Trichter, wobei das Rhodanid nicht angegriffen wird. Wenn der Geruch nach Blausäure verschwunden ist, titrirt man das Rhodan mit Jod, wonach man die Berechnung ähnlich der vorhergehenden ausführt.

In diesem Falle kann man natürlich das Rhodan auch nach Volhard bestimmen (S. 684).

Rhodanid neben Cyanid und Chlorid. In einem Theile der Lösung wird der Gesammtverbrauch von Silber ermittelt.

Ein anderer Theil wird mit Weinsäure zur Verjagung der Blausäure zum Sieden erhitzt und danach auf ein bestimmtes Volumen ver-

dünnt, worin also nur noch Rhodanid und Chlorid enthalten sind, welche, wie S. 690 beschrieben, bestimmt werden.

Specielle Methode.

Zur Bestimmung von Rhodan in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse übergiesst man nach Moldenhauer (loc. cit.) 50 g der Substanz in einem Literkolben mit 500 ccm Wasser und lässt über Nacht bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Danach füllt man bis zur Marke auf, giebt noch 30 ccm Wasser, entsprechend dem Volumen von 50 g Substanz, mehr hinzu, schüttelt um und filtrirt. 50 ccm Filtrat (= 2,5 g Substanz) werden mit etwa 1 g Kupfervitriol in wässeriger Lösung versetzt und auf 100 ccm verdünnt. In diese Lösung leitet man schweflige Säure ein und lässt einige Zeit stehen, bis das Kupferrhodanür, $Cu_2(CNS)_2$, sich abgesetzt hat. Der Niederschlag wird abfiltrirt, gewaschen und getrocknet und nach Hinzufügen der Filterasche auf Zusatz von Schwefel im Wasserstoffstrom geglüht. Da hierbei Kupfersulfür entsteht, so entspricht 1 Mol. Cu_2S 2 Mol. HCNS. Da das Kupferrhodanür nicht vollständig unlöslich ist, so fallen die Resultate meist etwas zu niedrig aus.

In dem gewiss seltenen Fall, dass ausser Rhodanid keine anderen durch Salpetersäure oxydirbaren Schwefelverbindungen vorhanden sind, kann man die Lösung auf Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum erhitzen und nach dem Abfiltriren des Baryumsulfats, welches den im Auszuge enthaltenen gelösten Sulfaten entspricht, das Filtrat mit Salpetersäure oxydiren (S. 687, 2). Es bildet sich alsdann mit dem überschüssigen Chlorbaryum eine dem Rhodanid entsprechende Menge Baryumsulfat, welche nach dem Verjagen der frei gewordenen Blausäure abfiltrirt und gewogen wird[1]).

Ferrocyanide.

Qualitativer Nachweis.

Die Ferrocyanverbindungen der Alkalien und alkalischen Erden sind in Wasser löslich, die der übrigen Metalle sind unlöslich. Beim Erhitzen der Alkalisalze, z. B. des Kaliumferrocyanids, wird dasselbe in Cyankalium und Cyaneisen zersetzt. Beim stärkeren Erhitzen zerfällt letzteres in Kohlenstoffeisen und Stickstoff.

In den Lösungen der Ferrocyanide wird das Eisen nicht durch die Reagentien, welche es in anderen Eisenlösungen fällen, abgeschieden, also nicht durch Alkalilaugen, Ammoniak, Carbonate, Phosphate, Alkalisulfide.

Eisenchlorid erzeugt einen tiefblauen Niederschlag von Ferri-Ferrocyanid, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$:

---

[1]) H. Alt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 22, 3258 (1889).

$$3\,K_4Fe(CN)_6 + 2\,Fe_2Cl_6 = Fe_4[Fe(CN)_6]_3 + 12\,KCl$$ [1].

Der Niederschlag ist unlöslich in Salzsäure, etwas löslich in Kaliumferrocyanid. Durch Kali- oder Natronlauge wird er unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Bildung von Kaliumferrocyanid zersetzt:

$$Fe_4(FeCy_6)_3 + 12\,KOH = 2\,Fe_2(OH)_6 + 3\,K_4FeCy_6.$$

Letztere Umwandlung dient zur quantitativen Bestimmung des Berlinerblaus.

Kupfersulfat fällt braunrothes Kupferferrocyanid, $Cu_2Fe(CN)_6$, unlöslich in verdünnten Säuren, löslich in Ammoniak. Kali- oder Natronlauge zersetzt den Niederschlag unter Fällung von Kupferhydroxyd.

Verdünnte Schwefelsäure zersetzt in der Wärme Kaliumferrocyanid unter Entwicklung von Blausäure, concentrirte Schwefelsäure zerstört beim Erwärmen alle Ferrocyanverbindungen unter Entwicklung von Kohlenoxyd. Im Rückstande bleiben die Sulfate der Metalle.

Aus den Lösungen der Ferrocyanide eliminiren starke Mineralsäuren die Ferrocyanwasserstoffsäure, welche durch Schütteln mit Alkohol in diesen übergeführt werden kann. Zersetzt man eine nicht zu verdünnte Lösung mit Salzsäure und überschichtet die Mischung mit Aether, so scheidet sich die Ferrocyanwasserstoffsäure an der Berührungsstelle krystallinisch aus.

Beim Erhitzen mit Quecksilberoxyd werden die gelösten Ferrocyanide, sowie die in Wasser unlöslichen, darin suspendirten (z. B. Berlinerblau), vollständig unter Bildung von löslichem Quecksilbercyanid zersetzt.

Das Verhalten der Ferrocyanide beim Erhitzen in wässeriger Lösung für sich, oder beim Durchleiten von Luft, Kohlendioxyd, oder bei Gegenwart von Alkalien oder Säuren ist wichtig für den Nachweis von einfachen Cyaniden (z. B. Cyankalium) neben Ferrocyaniden.

Mit dieser Frage, welche für den forensischen Nachweis Bedeutung hat, haben sich u. A. die unten [2]) angeführten Autoren befasst. Aus den verschiedenen Arbeiten geht hervor, dass Lösungen von Ferrocyaniden in Wasser, sowie unlösliche in Wasser suspendirte Ferrocyanide beim Kochen unter Bildung von Blausäure zerlegt werden (Hilger und Tamba).

Ferro- und Ferricyankalium werden in wässeriger Lösung beim Durchleiten von Kohlendioxyd erst zwischen 80 und 100° unter Bildung

---

[1]) In Band I, S. 441 muss es in der Gleichung heissen $2\,Fe_2Cl_6$ anstatt $4\,Fe_2Cl_6$. — [2]) E. Jaquemin, Ann. de Chim. et de Phys. [5] 4, 135 (1875); H. Beckurts und P. Schönfeld, Zeitschr. f. anal. Chem. 23, 116 (1884); W. J. Taylor, ebenda 24, 259 (1885); A. Hilger und K. Tamba, ebenda 30, 529 (1891); W. Autenrieth, Arch. d. Pharm. 231, 99 (1893); S. Lopes, Journ. Pharm. Chim. [5] 27, 550 (1893); W. Maisel, Zeitschr. f. anal. Chem. 36, 740 (1897).

von Blausäure zerlegt (Hilger und Tamba). Nach Autenrieth wird Ferrocyankaliumlösung durch Kohlendioxyd schon bei 72 bis 74° zersetzt. In Wasser suspendirtes Berlinerblau und Kupferferrocyanid werden bei 100° durch Kohlendioxyd zerlegt (Hilger und Tamba). Dagegen liefern Lösungen von Ferro- und Ferricyaniden, welche mit Natriumcarbonat alkalisch gemacht wurden, bei der Destillation im Kohlendioxydstrome bei 50 bis 60° keine Blausäure (Hilger und Tamba). Ebenso geben Ferrocyanide, wenn sie mit Natriumhydrocarbonat destillirt werden, keine Blausäure (Jaquemin, Autenrieth). Nur die beiden letzteren Verfahren sind daher geeignet, um einfache Cyanide (ausgenommen Quecksilbercyanid) neben Ferrocyanid nachzuweisen (Jaquemin, Hilger und Tamba, Autenrieth, Maisel).

Quantitative Bestimmung.

Die Bestimmung der löslichen Ferrocyanide gründet sich auf die Oxydation derselben zu Ferricyaniden mittelst Kaliumpermanganat. Die Methode ist also eine maassanalytische[1]):

$$10\,K_4FeCy_6 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 10\,K_3FeCy_6 + 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O.$$

Die vereinfachte Gleichung:

$$2\,H_4FeCy_6 + O = 2\,H_3FeCy_6 + H_2O$$

zeigt den Sauerstoffverbrauch bei der Oxydation.

Als Titerflüssigkeit benutzt man entweder eine hundertelnormale Permanganatlösung, wenn sie vorräthig ist, oder man löst etwa 0,5 g Kaliumpermanganat zu 1 Liter. Den Titer derselben stellt man am besten direct auf reines, lufttrockenes, krystallisirtes Kaliumferrocyanid. Man löst entweder 20 g zu 1 Liter, oder weniger zu einem entsprechend kleineren Volumen auf, so dass jedenfalls 10 ccm der Lösung 0,2 g des Salzes enthalten, welche mit 100 bis 200 ccm Wasser verdünnt und mit verdünnter Schwefelsäure stark angesäuert werden. Die Titration nimmt man entweder in einer Porzellanschale oder in einem auf weisses Papier gestellten Becherglase vor, indem man das Permanganat in der Kälte zufliessen lässt, bis die Flüssigkeit gerade rothgelb gefärbt erscheint. Da hier nicht die bekannte reine Rosafärbung des Chamäleons auftritt, so wiederholt man die Titerstellung am besten einige Male, um einen Mittelwerth zu erhalten. Um sich auf die Erkennung des richtigen Farbentones einzuüben, kann man einen Tropfen der Flüssigkeit auf Porzellan mit einem Tropfen Eisenchloridlösung vermischen, wobei keine Blaufärbung mehr auftreten darf.

Ein schärferes Erkennungsmittel für die Vollendung der Reaction besteht nach W. F. Gintl[2]) darin, dass man der Lösung eine Spur

---

[1]) E. de Haen, Ann. d. Chem. 90, 160 (1854). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 446 (1867).

eines löslichen Eisenoxydsalzes zusetzt. Die dadurch erzeugte blaue Färbung der Lösung geht beim Zusatz der Schwefelsäure in Blaugrün über, welches sich so lange erhält, bis alles Ferrocyanid oxydirt ist, wobei der Umschlag in Gelb stattfindet. Hierdurch wird das Ende der Operation angezeigt. Ein weiterer Zusatz von Chamäleon bewirkt den Uebergang in Rothgelb.

Bei der eigentlichen Titration verfährt man genau wie bei der Titerstellung. Man hat nur darauf zu achten, dass die zu titrirende Menge Substanz und das Volumen der Lösung dieselben sind wie bei der Titerstellung. Da letztere auf Kaliumferrocyanid selbst gemacht wird, so ist die Berechnung äusserst einfach.

Um unlösliche Ferrocyanide, z. B. Berlinerblau, nach dieser Methode zu analysiren, kocht man dieselben mit Kalilauge. Das in den meisten Fällen als Hydroxyd abgeschiedene Metall wird abfiltrirt und das gebildete Kaliumferrocyanid im Filtrat nach dem Ansäuern titrirt, wie vorhin angegeben.

Handelt es sich um die Bestimmung der Metalle in löslichen Ferrocyanverbindungen, z. B. des Kaliums und des Eisens im Kaliumferrocyanid, so zersetzt man die Lösung nach H. Rose und R. Finkener[1]) durch Kochen mit Quecksilberoxyd (vergl. S. 676). Die Zersetzung erfolgt in der Weise, dass alles Cyan mit dem Quecksilber verbunden als Quecksilbercyanid in Lösung bleibt neben Kaliumhydroxyd, während das Eisen als Hydroxyd sich abscheidet. Um die Lösung vom Eisenhydroxyd und vom überschüssigen Quecksilberoxyd klar abfiltriren zu können, versetzt man die trübe Flüssigkeit, nachdem sie einige Minuten gekocht hat, tropfenweise mit Salpetersäure, bis die alkalische Reaction beinahe verschwunden ist. Das Gemenge von Eisenhydroxyd und Quecksilberoxyd wird mit heissem Wasser ausgewaschen und nach dem Trocknen im Platintiegel geglüht und gewogen. Das Erhitzen muss anfangs mit Vorsicht geschehen, weil sonst die Quecksilberdämpfe etwas Eisenoxyd mitreissen können.

Hat das Kochen des Salzes mit Quecksilberoxyd in einer Platinschale stattgefunden, so lässt sich eine auf dem Platin festhaftende dünne Schicht von Eisenhydroxyd nicht anders als durch Auflösen in einigen Tropfen Salzsäure entfernen. Man zersetzt dann diese Lösung durch Ammoniak und bringt die geringe Menge Eisenhydroxyd zu dem schon ausgewaschenen Hauptniederschlage und wäscht nochmals aus, wobei das chlorammoniumhaltige Waschwasser verworfen wird.

Zur Bestimmung des Kaliums verfährt man zunächst, wie S. 676 zur Cyanbestimmung beschrieben wurde, welch letztere also eventuell hier gemacht werden kann, und trennt das Kalium in der vom Cyansilber abfiltrirten Flüssigkeit nach den gewöhnlichen Methoden.

Ueber die Bestimmung des Berlinerblaus, welches ebenfalls eine

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 1, 297 (1862).

Ferrocyanverbindung ist, siehe weiter unten bei der Analyse der Gasreinigungsmasse.

Ferricyanide.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der Ferricyanide ist das Kaliumferrocyanid, welches sich durch Oxydation mittelst Chlor, Brom, Bleisuperoxyd u. s. w. in Kaliumferricyanid, $K_3Fe(CN)_6$, umwandelt.

Jod oxydirt Kaliumferrocyanid in neutraler, alkalischer und saurer Lösung nur theilweise zu Ferricyanid (vergl. S. 697).

Eisenvitriol fällt in der neutralen oder sauren Lösung des Salzes einen tiefblauen Niederschlag von Ferro-Ferricyanid, $Fe_3[Fe(CN)_6]_2$ (Turnbull's Blau):

$$2K_3Fe(CN)_6 + 3FeSO_4 = Fe_3[Fe(CN)_6]_2 + 3K_2SO_4.$$

Der Niederschlag ist in Salzsäure unlöslich; Alkalihydroxyde zersetzen ihn leicht, weshalb er in mit Kalilauge versetzter Lösung nicht entsteht. In diesem Falle verläuft die Reaction unter Umwandlung des Kaliumferricyanids in Kaliumferrocyanid und Abscheidung von Ferrihydroxyd:

$$2K_3FeCy_6 + 2FeSO_4 + 6KOH = 2K_4FeCy_6 + Fe_2(OH)_6 \\ + 2K_2SO_4.$$

Die Umwandlung des Niederschlages von Ferro-Ferricyanid durch Kalilauge kann man als in zwei Phasen verlaufend darstellen:

$$Fe_3(FeCy_6)_2 + 6KOH = 3Fe(OH)_2 + 2K_3FeCy_6,$$

wobei also zunächst das Ferro-Ferricyanid in Ferrohydroxyd und Kaliumferricyanid zerlegt wird. Letzteres, welches in alkalischer Lösung oxydirend wirkt, wandelt das Ferrohydroxyd in Ferrihydroxyd um, wobei es selbst in Kaliumferrocyanid übergeführt wird:

$$2Fe(OH)_2 + 2K_3FeCy_6 + 2KOH = Fe_2(OH)_6 + 2K_4FeCy_6.$$

Eisenchlorid giebt keinen blauen Niederschlag, sondern nur eine dunkelbraune Färbung (Unterschied von den Ferrocyaniden).

Die vorhin erwähnte oxydirende Wirkung des Kaliumferricyanids zeigt sich auch an Blei- und Chromoxydsalzen. Kocht man eine alkalische Bleilösung auf Zusatz von Kaliumferricyanid, so scheidet sich Bleisuperoxyd aus:

$$Pb(NO_3)_2 + 2K_3FeCy_6 + 4KOH = PbO_2 + 2K_4FeCy_6 + 2KNO_3 \\ + 2H_2O.$$

Führt man die Reaction, wie es üblich ist, in der beschriebenen Weise aus, so scheidet sich das Superoxyd zum grössten Theil als irisirende Schicht auf der Glaswand ab, oder es löst sich ab und schwimmt als glänzende Flitter in der Flüssigkeit umher. Einen eigentlichen Niederschlag erhält man, wenn man zuerst die Bleilösung mit der Ferricyanidlösung mischt und dann Natronlauge hinzufügt und zum Kochen erhitzt.

Versetzt man eine Chromchloridlösung mit einem grossen Ueberschuss von Kali- oder Natronlauge und fügt, ohne zu erhitzen, allmählich Kaliumferricyanidlösung hinzu, so geht die grüne Farbe in reines Gelb über, infolge Bildung von Kaliumchromat:

$$Cr_2Cl_6 + 6\,K_3FeCy_6 + 16\,KOH = 2\,K_2CrO_4 + 6\,K_4FeCy_6 + 6\,KCl + 8\,H_2O.$$

Kupfersulfat erzeugt einen gelbgrünen, in Salzsäure unlöslichen Niederschlag von Kupferferricyanid, $Cu_3(FeCy_6)_2$ (Unterschied von Kaliumferrocyanid).

Die Alkaliferricyanide werden durch Schwefelammonium, sowie durch Schwefelwasserstoff in neutraler und saurer Lösung unter Abscheidung von Schwefel zu Ferrocyanid reducirt.

Durch Kochen mit Natronlauge werden die unlöslichen Ferricyanide meistens unter Abscheidung des Metalloxyds zerlegt. Unter Umständen findet hierbei ein Oxydationsprocess statt, wie oben am Turnbull's Blau, an Bleioxyd und Chromoxyd gezeigt wurde. Die Lösung enthält demnach entweder nur Natriumferricyanid oder ein Gemenge desselben mit Ferrocyanid.

Die Ferricyanide verhalten sich beim Glühen, beim Erhitzen mit Schwefelsäure, ferner beim Kochen mit Wasser, mit oder ohne Durchleiten von Kohlendioxyd, sowie in Gegenwart von Alkalihydrocarbonat ähnlich wie die Ferrocyanverbindungen (S. 691 ff.).

Quantitative Bestimmung.

Die directe Titration der Ferricyanide auf jodometrischem Wege, welche von E. Lenssen[1]) angegeben und von C. Mohr[2]) verbessert wurde, beruht auf folgender Grundlage. Lösungen von Kaliumferricyanid und Jodkalium wirken nicht auf einander ein; setzt man jedoch concentrirte Salzsäure hinzu, so setzen sich die freie Ferricyanwasserstoffsäure und Jodwasserstoffsäure in der Weise um, dass Ferrocyanwasserstoffsäure gebildet und freies Jod ausgeschieden wird, welches mit Thiosulfat titrirt werden kann:

$$2\,H_3FeCy_6 + 2\,HJ = 2\,H_4FeCy_6 + J_2.$$

Vorstehende Umsetzung findet jedoch nur dann statt, wenn man die Salze in möglichst wenig Wasser löst, concentrirte Salzsäure zugiebt und dann erst mit Wasser verdünnt, so dass die Umsetzung also eine Folge der Einwirkung der concentrirten freien Säuren auf einander ist. Verdünnt man die Lösung vor dem Zusatz der Salzsäure, so findet man weniger freies Jod, weil in verdünnter Lösung Ferricyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure bestehen kann. Es findet thatsächlich beim Verdünnen der concentrirten Lösung, in welcher die Jodausscheidung

---

[1]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 91, 240 (1854). — [2]) Ebenda 105, 60 (1858).

erfolgt ist, eine oxydirende Wirkung des freien Jods auf die Ferrocyanwasserstoffsäure unter Rückbildung von Ferricyanwasserstoffsäure statt:

$$2\,H_4FeCy_6 + J_2 = 2\,H_3FeCy_6 + 2\,HJ.$$

Die Methode in dieser Form leidet also an einer Unsicherheit, welche C. Mohr durch einen Zusatz von Zinklösung beseitigt hat. Zinkferrocyanid wird von freiem Jod nicht angegriffen, und Zinkferricyanid ist in Salzsäure etwas löslich. Diese Eigenschaften der beiden Zinksalze kommen nun bei der Reaction in folgender Weise zur Verwerthung. Versetzt man eine verdünnte Lösung von Kaliumferricyanid und Jodkalium mit Salzsäure, so enthält die Lösung nach dem oben Gesagten sowohl Ferricyanwasserstoffsäure neben Jodwasserstoffsäure als Ferrocyanwasserstoffsäure neben freiem Jod. Fügt man nun eine Zinklösung hinzu, so wird die Ferrocyanwasserstoffsäure unter Bildung von Zinkferrocyanid eliminirt, und das freie Jod ist auf letzteres Salz ohne Einwirkung. Die Ferricyanwasserstoffsäure bildet Zinkferricyanid, welches aber, wie bemerkt, von Salzsäure in geringem Maasse gelöst wird. Die hierbei frei werdende Ferricyanwasserstoffsäure wird von der Jodwasserstoffsäure zu Ferrocyanwasserstoffsäure reducirt, welche sich mit dem Zink verbindet, so dass in fortschreitender Weise alles Zinkferricyanid unter Abscheidung der entsprechenden Jodmenge reducirt wird.

Demnach verfährt man zur Ausführung der Methode wie folgt. Man versetzt die verdünnte Lösung des Kaliumferricyanids mit festem Jodkalium, danach mit concentrirter Salzsäure, bis die Säure entschieden vorwaltet, und fügt einen Ueberschuss von eisenfreier Zinkvitriollösung hinzu, wodurch die Jodabscheidung in der oben erörterten Weise vervollständigt wird. Alsdann stumpft man die freie Säure mit Natriumhydrocarbonat in geringem Ueberschuss ab, versetzt mit Stärkelösung und titrirt mit Zehntelnormal-Thiosulfat bis zur Entfärbung. Die Endreaction erfolgt in Gegenwart des weissen Zinkniederschlages mit voller Schärfe.

Man kann die Titration auch so ausführen, dass man zur braunen alkalischen Flüssigkeit zuerst einen geringen Ueberschuss von Thiosulfat zufügt und diesen mit Zehntelnormal-Jodlösung bis zur Blaufärbung zurücktitrirt.

Reduction des Kaliumferricyanids zu Kaliumferrocyanid und Titration des letzteren mit Permanganat. Man erhitzt die mit Kalilauge stark alkalisch gemachte Lösung des Ferricyanids zum Kochen und fügt eine kalt gesättigte Lösung von Eisenvitriol hinzu. Anfangs schlägt sich gelbes Ferrihydroxyd nieder (vergl. S. 692); wenn alles Ferricyanid reducirt ist, fällt auch Ferrohydroxyd aus, welches sich mit dem Ferrioxyd zu schwarzem, wasserhaltigem Ferri-Ferrooxyd verbindet. Dieser Farbenübergang des Niederschlages ist ein Zeichen dafür, dass die Reduction vollständig ist. Da der Niederschlag sich

schwierig absetzt, so verdünnt man die Flüssigkeit auf 300 ccm, filtrirt zwei Proben von 100 ccm ab, säuert stark mit Schwefelsäure an und titrirt das gebildete Kaliumferrocyanid mit Chamäleon nach S. 693.

Die Reduction lässt sich nach W. F. Gintl[1]) sehr bequem mit Natriumamalgam bewirken. Man bringt die concentrirte, neutrale oder alkalische Lösung nebst einigen erbsengrossen Stückchen Natriumamalgam am besten in eine schief zu stellende Probirröhre, weil darin die gesammte Lösung infolge des Kreisstromes am schnellsten mit dem Amalgam in Berührung gebracht wird. Die Reduction ist ohne Anwendung von Wärme in etwa 10 Minuten vollendet; man giesst vom Quecksilber ab und verfährt wie vorhin.

Specielle Methoden.

Bestimmung des Berlinerblaus in ausgebrauchter Gasreinigungsmasse.

Die Gasreinigungsmassen bilden wegen ihres Gehaltes an Berlinerblau zur Zeit das wichtigste Rohmaterial zur Darstellung von Kaliumferrocyanid, weshalb die sogenannte Blaubestimmung eine wichtige technische Operation geworden ist. Obgleich es nun eine grosse Anzahl von Methoden zur Bestimmung des Ferrocyangehaltes im Berlinerblau giebt, welche alle mit reiner Substanz richtige Resultate liefern, so ist man doch noch nicht im stande zu entscheiden, welche von diesen Methoden in ihrer Anwendung auf die Gasreinigungsmassen die richtigeren Resultate liefert. Der Grund hierfür liegt in der noch mangelhaften Kenntniss der Zusammensetzung dieser Massen, welche selbst in ein und demselben Betriebe vielfach wechselt. Der Werth der Massen wird nämlich nicht allein bedingt durch den Gehalt an Ferrocyan, welches in Form von Berlinerblau fertig gebildet darin vorkommt, sondern auch durch das während der Verarbeitung gebildete Ferrocyan. Die am meisten angewandte und anerkannte Methode ist die

Blaubestimmung nach O. Knublauch[2]), eben weil sie sich zur Extraction der Ferrocyanverbindungen eines ähnlichen Verfahrens bedient wie die technische Verarbeitung der Massen und daher den Werth derselben, im Princip wenigstens, so genau wie möglich bestimmt.

Das Verfahren im allgemeinen besteht in der Umsetzung des unlöslichen Berlinerblaus in lösliches Ferrocyankalium durch Digeriren der Masse mit Kalilauge, in der Fällung des Berlinerblaus durch Ferrilösung, Reinigung desselben durch Waschen und in der nochmaligen Umwandlung des Berlinerblaus durch Kalilauge, wonach man das erhaltene Kaliumferrocyanid bestimmt.

Herstellung der Durchschnittsprobe und Wasserbestimmung. Da die Massen sehr ungleich zusammengesetzt sein können, so

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 6, 447 (1867). — [2]) Journ. f. Gasbeleuchtung 32, 450, 493 (1889).

ist namentlich das Entnehmen der ersten grossen Probe aus einem grösseren Haufen, z. B. einer Waggonladung, mit Sorgfalt zu machen. Man nimmt eine Schaufel voll an möglichst vielen Stellen des Haufens, am besten aus jedem Korbe beim Transportiren der Masse, mischt diese Menge gut durch, wobei dicke Stücke mit der Schaufel zu zerkleinern sind, und nimmt in der üblichen Weise von dem flach ausgebreiteten Material durch mehrmaliges Theilen, Mischen und Zerkleinern eine Probe von etwa 1 kg, welche in einer weithalsigen, verschliessbaren Flasche aufbewahrt wird. Diese Arbeit darf, um einen Wasserverlust möglichst zu verhüten, nicht zu lange Zeit beanspruchen. Gestattet es der Trockengrad dieser Probe, so reibt man sie so fein, dass das Ganze durch ein Sieb von etwa 64 Maschen pro Quadratcentimeter geht. Ist dies nicht möglich, so entnimmt man eine möglichst gute Durchschnittsprobe von 100 g, welche behufs Wasserbestimmung bei 60 bis 70° im Trockenschranke erhitzt wird, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet. Bei dieser Trocknung kommt es weniger darauf an, den genauen Wassergehalt des Materials zu bestimmen, als vielmehr darauf, die Masse in einen pulverisirbaren Zustand überzuführen, um eine genaue Durchschnittsprobe für die Einwage nehmen und das Material so fein pulvern zu können, dass die quantitative Zersetzung durch die Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur sicher stattfindet. Man lässt die Probe zur definitiven Wägung daher nicht im Exsiccator erkalten, sondern stellt sie etwa eine Stunde lang offen hin, damit sie einen dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft entsprechenden Trockenzustand annimmt, der sich beim ferneren Verarbeiten nicht mehr ändert, und wägt. Der Gewichtsverlust gegen die Einwage wird als der Wassergehalt in Procent angegeben. Derselbe dient hauptsächlich dazu, den schliesslich gefundenen Gehalt an Berlinerblau auf das Gewicht der Masse in ihrem ursprünglichen, feuchten Zustande zu berechnen. Beim Erhitzen bis auf 100° tritt eine geringe Zersetzung ein.

Die getrocknete Masse wird alsdann fein zerrieben und bis auf den letzten Rest durch ein Sieb von etwa 360 Maschen pro Quadratcentimeter gesiebt. Beigemengte Substanzen, wie Sägemehl, welche nicht durch dieses Sieb gehen, werden für sich so viel als möglich zerkleinert und mit dem feinen Pulver gut gemischt.

Extraction und Reinigung des Berlinerblaues. Man übergiesst 10 g dieses fein gepulverten Materials in einem 250 ccm-Kolben mit 50 ccm 10 procentiger Kalilauge und lässt die Mischung unter häufigem Umschütteln 16 Stunden lang über Nacht stehen. Es genügt, dass man während zwei Stunden abends und zwei Stunden morgens häufig umschüttelt. Das Digeriren muss bei gewöhnlicher Temperatur stattfinden, weil beim Erhitzen sich ein Theil des in der Gasreinigungsmasse enthaltenen Schwefels in der Lauge auflöst. Man füllt mit Wasser bis zur Marke und giebt 5 ccm Wasser mehr hinzu, welche dem

Volumen des vom Pulver verdrängten Wassers entsprechen. Danach wird umgeschüttelt und durch ein trockenes Filter filtrirt.

Das alkalische Filtrat enthält ausser dem aus der Zersetzung des Berlinerblaues stammenden Kaliumferrocyanid Substanzen, welche eine directe Titration mit Kupferlösung stören würden, unter diesen das nie fehlende Rhodankalium (siehe Bemerkungen). Zur Reinigung von diesen Substanzen fällt man das Berlinerblau wieder aus, indem man 100 ccm des Filtrates (= 4 g Substanz) in 25 ccm einer salzsauren Eisenchloridlösung, die in einem Becherglase auf etwa 80° erwärmt wurde, unter Umrühren und Erwärmen einfliessen lässt. Die Eisenchloridlösung enthält im Liter 60 g Eisenchlorid und 200 ccm Salzsäure vom specifischen Gewicht 1,19.

Da das Filtriren und Auswaschen von Berlinerblau mit Schwierigkeiten verknüpft ist, so thut man gut, sich an die von Knublauch gegebene Vorschrift zu halten. Man filtrirt die heisse Flüssigkeit durch ein Faltenfilter (etwa 12 cm Durchmesser) in einem Heisswassertrichter ab, indem man vor neuem Aufgiessen die Flüssigkeit wieder erwärmt und das Filter bedeckt hält. Das Auswaschen geschieht mit heissem Wasser ein oder zwei Mal. Bei zu lange fortgesetztem Auswaschen geht Berlinerblau durchs Filter. Man kann auch den Niederschlag erst nach dem Absetzen abfiltriren; falls man die Analyse unterbrechen muss, so ist es am besten, den Blauniederschlag etwa nach dem Abfiltriren feucht stehen zu lassen, nicht die Lösungen.

Man bringt den Niederschlag sammt dem Filter in das Becherglas zurück, übergiesst mit 20 ccm der 10 procentigen Kalilauge, wobei man die Klümpchen mit dem Glasstabe zertheilt, fügt etwas Wasser hinzu und erwärmt gelinde. Die Zertheilung des Niederschlages muss sorgfältig vorgenommen werden, damit man von der vollständigen Zersetzung des Berlinerblaues überzeugt sein kann. Hierauf wird die Flüssigkeit nebst dem aus Eisenhydroxyd und den Filterfasern bestehenden Brei in einen Messkolben von 250 ccm gespült. Bevor man zur Marke auffüllt, überzeugt man sich durch Zusammenbringen eines Tropfens der Lösung mit Nitroprussidnatrium, ob die Lösung Schwefel enthält. Ist dieses der Fall, so fügt man 1 bis 2 g frisch gefälltes Bleicarbonat zum Inhalte des Kolbens, füllt bis zur Marke auf, schüttelt um und filtrirt. Tritt nicht sofort eine ausgesprochene Schwefelreaction ein, so unterlässt man den Zusatz von Bleicarbonat. Nach Knublauch's Versuchen ist das Volumen der festen Körper in der Lösung so gering, dass dasselbe vernachlässigt werden kann.

Zur Titration der erhaltenen Kaliumferrocyanidlösung ist Chamäleon (S. 693) nicht anwendbar, weil selbst nach Entfernung des Rhodans noch oxydirbare Stoffe in grosser Menge vorhanden sind, welche die Resultate viel zu hoch ausfallen lassen würden. Knublauch bedient sich deshalb der Methode, welche E. Bohlig[1]

[1]) Polytechn. Notizbl. 16, 81 (1861).

für technische Zwecke angegeben hat, wenn es sich darum handelt, Ferrocyanid neben anderen auf Chamäleon einwirkenden Substanzen (Rhodan) zu bestimmen. Diese Methode beruht auf der Ausfällung des in saurer Lösung befindlichen Ferrocyans durch Kupfersalz, wobei das Ende der Reaction durch Tüpfelung in der Weise erkannt wird, dass ein Tropfen der Flüssigkeit mit Ferrichlorid keine Blaufärbung mehr giebt.

Zur Titerstellung der Kupferlösung löst man 12 bis 13 g reinen Kupfervitriol zu 1 Liter und genau 4 g reines Kaliumferrocyanid ($K_4 Fe Cy_6 + 3 H_2O$) zu 1 Liter. 50 oder 100 ccm Ferrocyanidlösung (= 0,2 oder 0,4 g Salz) werden mit 2,5 oder 5 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Thl. H_2SO_4 und 5 Thle. Wasser) angesäuert und mit der Kupferlösung titrirt. Um die gänzliche Ausfällung des Ferrocyanids zu erkennen, bringt man von Zeit zu Zeit einen Tropfen der Lösung auf Filtrirpapier und in einiger Entfernung davon einen Tropfen verdünnte Eisenchloridlösung. An der Stelle, wo die sich ausbreitenden Flüssigkeiten in einander fliessen, entsteht, so lange noch Ferrocyan in Lösung ist, eine blaue Färbung. Der Kupferferrocyanidniederschlag, welcher etwa mit dem Tropfen aufs Papier gebracht wird, kommt, wenn man auf diese Art verfährt, nicht mit der Eisenchloridlösung in Berührung; dieser Umstand ist wichtig, weil der Niederschlag mit Eisenchlorid ebenfalls eine Blaufärbung erzeugt. Da die Endreaction zuletzt um so langsamer auftritt, je weniger Ferrocyan noch in Lösung ist, so ist es zur Erzielung übereinstimmender Resultate nöthig, eine gewisse Zeit, etwa zwei Minuten, innezuhalten, nach welcher keine Blaufärbung mehr auftreten darf. Wie bei allen Titrationen mit Tüpfelreaction giebt der erste Versuch wegen des häufigen Entnehmens der Tropfen nur ein angenähertes Resultat; bei einem zweiten Versuch fügt man sofort annähernd die gefundene Menge Kupferlösung hinzu und braucht dann nicht so viele Tropfen herauszunehmen.

Die Titration des nach S. 700 erhaltenen alkalischen Filtrats geschieht nun wie die Titerstellung unter Beobachtung derselben Versuchsbedingungen. Man säuert 50 ccm (= 0,8 g) oder 100 ccm (= 1,6 g Masse) desselben mit 2,5 oder 5 ccm Schwefelsäure an und titrirt wie angegeben.

Die Endreaction kann ausser durch Tüpfeln auch in der Weise angestellt werden, dass man, wenn dieselbe durch Tüpfeln annähernd erreicht ist, eine kleine Menge Flüssigkeit durch ein sehr kleines, wenn nöthig doppeltes Filter abfiltrirt und mit einem Tropfen verdünnter Eisenchloridlösung versetzt. Die hierbei auftretende Bläuung ist auf weisser Unterlage viel schärfer zu erkennen als auf dem Tupfpapier. Die Lösung darf natürlich keine Spur des Niederschlages enthalten (siehe oben). Ist genügend Kupfer zugesetzt worden, so tritt anstatt des bläulichen Farbentones meistens ein bräunlicher ein, eine Reaction, die ganz besonders scharf ist. Auch bei dieser Endreaction muss eine

bestimmte Zeit eingehalten werden, z. B. 1/4 bis 1/2 Minute. Knublauch unterscheidet demnach zwischen Tupftiter und Filtrirtiter. Der Filtrirtiter ist immer wenigstens etwas höher als der Tupftiter, auch bei der Titerstellung der Kupferlösung mit reinem Kaliumferrocyanid. Man kann den einen oder den anderen, oder auch das Mittel aus beiden der Berechnung zu grunde legen. Bei der Analyse der Gasreinigungsmassen ist der Unterschied zuweilen erheblicher; man kann auch hier den einen oder den anderen Titer nehmen, so lange die Differenz nicht über 0,6 ccm auf 8 bis 12 ccm verbrauchte Kupferlösung beträgt. Da der Tupftiter aber besonders nach der Behandlung mit Bleicarbonat niedriger ausfällt, so empfiehlt Knublauch, wenn diese Operation ausgeführt werden musste, nur nach dem Filtrirtiter zu berechnen.

Wenn der Unterschied zwischen Tupftiter und Titrirtiter grösser ist als 0,6, kann nach Knublauch weder der eine noch der andere Titer als richtig angenommen werden. Für diesen Fall hat der genannte Autor ein etwas umständliches Correctionsverfahren angegeben, auf welches indess, da dasselbe selten in Anwendung kommt, hier nur hingewiesen werden soll (loc. cit. S. 493).

Die Berechnung geht aus von der Titerstellung der Kupferlösung, durch welche man direct erfährt: 1 ccm Kupferlösung $= n$ g ($K_4FeCy_6 + 3H_2O$). Dieser Werth muss in Gramm Berlinerblau ausgedrückt werden; nach der Gleichung:

$$\underset{3\,.\,419,72}{3(K_4FeCy_6 + 3H_2O)} + 2Fe_2Cl_6 = \underset{854,32}{Fe_4(FeCy_6)_3} + 12KCl + 9H_2O$$

ergiebt sich die Proportion: $1259,16 : 854,32 = n : x$, woraus $x = 0,6785\,n$. Das heisst 1 ccm Kupferlösung entspricht $0,6785\,n$ g Berlinerblau; diese Menge ist enthalten in 0,8 g oder in 1,6 g trockener Substanz, je nachdem man (S. 701) 50 oder 100 ccm des Filtrats titrirt hat. Man hat nur noch das Resultat auf die ursprüngliche feuchte Masse, deren Wassergehalt man bestimmt hat, umzurechnen.

Bemerkungen.

Bohlig hat die Titration des Kaliumferrocyanids gerade für Lösungen empfohlen, welche Rhodanverbindungen enthalten und deshalb nicht mit Chamäleon titrirt werden können. Die Reaction verläuft in der Weise, dass zunächst alles Ferrocyanid an Kupfer gebunden ausfällt.

Ein Ueberschuss von Kupfer würde allerdings mit Rhodan reagiren, indem sich eine smaragdgrüne Färbung von Kupferrhodanid bildet. Da aber die Endreaction mit Eisenchlorid das Verschwinden des gelösten Ferrocyanids anzeigt, so ist die Anwesenheit von Rhodan ohne Einwirkung. Dennoch zieht Knublauch es vor, das Rhodanid in der be-

schriebenen Weise zu entfernen, weil auf alle Fälle die Schärfe der Endreaction dadurch erhöht wird.

Was die übrigen Methoden zur Bestimmung des Berlinerblaues in den Gasreinigungsmassen betrifft, so muss ich mich auf die Quellenangabe, sowie eine kurze Darstellung des Princips derselben beschränken. Eine allgemeine Uebereinkunft über die Anwendung der einen oder anderen Methode besteht nicht und ist auch wohl bezüglich der bis jetzt bekannten Methoden nicht zu erwarten, weil ein Verfahren, welches in der einen Fabrik gute Resultate liefert, auf die in einer anderen Fabrik erzeugte Masse nicht anwendbar ist. Meistens giebt deshalb jede Fabrik in ihren Verkaufsbedingungen die zu benutzende Methode an.

Nach der Methode von C. Moldenhauer und W. Leybold[1]), welche auf der Eisenbestimmung im Ferrocyan beruht, wird die Masse ähnlich wie nach Knublauch durch Natronlauge auf Zusatz von Natriumcarbonat in der Wärme zersetzt und das Filtrat zur Verflüchtigung des Ammoniaks bis auf einen kleinen Rest concentrirt. Letzterer wird durch Eindampfen mit Schwefelsäure in Sulfat verwandelt, geglüht, um die organischen Substanzen zu zerstören, und das Eisensalz mittelst Zink zu Oxydulsalz reducirt, welches mit Permanganat titrirt wird. Enthalten aber die alkalischen Auszüge ausser dem Ferrocyanid noch andere Eisenverbindungen, so leuchtet ein, dass die Methode zu hohe Werthe geben muss, wie F. Auerbach[2]) hervorgehoben hat.

Nach Leybold[3]) soll Eisen, welches nicht als Ferrocyan vorhanden ist, bei der ersten Filtration als Schwefeleisen zurückbleiben, indem der Schwefel der Masse mit dem Alkali Sulfid bildet, welches die Eisenverbindungen in Schwefeleisen umwandelt. Hierbei wird aber vorausgesetzt, dass dieses Eisen nur in solcher Verbindung zugegen ist, aus welcher es durch die gewöhnlichen Reagentien abgeschieden wird, eine Voraussetzung, die sich auf keine sicheren Thatsachen stützt.

Die abgeänderte Methode von K. Zulkowsky[4]), ursprünglich für die Analyse der Blutlaugensalzschmelze bestimmt, geht ebenfalls wie die Knublauch'sche von der Herstellung eines alkalischen Auszuges aus und bezweckt die Bestimmung des Ferrocyanids. Die Titration wird aber in diesem Auszuge selbst, also ohne vorherige Fällung von Berlinerblau, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure mittelst Zinksulfat ausgeführt. Die Endreaction ist eine Tüpfelprobe mittelst Ferrichlorid oder nach R. Gasch[5]) mittelst Uranacetat.

Die Methode ist auch von Kochendörfer[6]) vervollkommnet worden. Sie hat den Vortheil, dass Alkalisulfide in der Lösung die Titration nicht stören.

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 32, 155 (1889). — [2]) Ebenda 39, 258 (1896). — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 32, 571 (1893). — [4]) Dingler's polyt. Journ. 249, 168 (1883). — [5]) Journ. f. Gasbel. 32, 966 (1889). — [6]) Lunge-Böckmann, Chem-techn. Unt.-Meth. I, S. 492 (1899).

Die Methode von H. Drehschmidt[1]) gründet sich auf die Bestimmung des Cyans nach Umwandlung des Ferrocyans in Quecksilbercyanid. Man kocht die in Wasser vertheilte Masse längere Zeit mit Quecksilberoxyd auf Zusatz von Ammoniumsulfat. Letzterer Zusatz hat den Zweck, das freie Alkali in Sulfat zu verwandeln, während das freie Ammoniak durch das Kochen ausgetrieben wird. In Gegenwart von freiem Alkali und gleichzeitig von Ammoniak wird nicht alles Cyan in lösliches Quecksilbercyanid übergeführt. Das in der Lösung befindliche Rhodan wird durch nachherigen Zusatz von Mercuronitrat und Ammoniak abgeschieden, wodurch gleichzeitig das Chlor gefällt wird. Aus der ammoniakalischen Lösung des Quecksilbercyanids wird das Quecksilber durch Zinkstaub abgeschieden. Das gebildete Ammoniumcyanid wird mit überschüssiger Silberlösung gefällt und der Silberüberschuss nach Volhard titrirt (vergl. auch S. 673).

Da nach Burschell[2]) die Rhodanverbindungen durch Mercuronitrat nicht vollständig abgeschieden werden, so combinirt dieser Autor die Methode von Drehschmidt mit der von Knublauch, indem er zuerst das Berlinerblau fällt und dieses mit Quecksilberoxyd zersetzt. Diese Combination hält auch Lubberger[3]) für nöthig, weil einzelne Massen das Cyan in Verbindungsformen enthalten können, aus denen es bei der üblichen fabrikatorischen Behandlung nicht als Ferrocyan gewonnen wird (vergl. Knublauch S. 698).

O. Bernheimer und F. Schiff[4]) haben versucht, das nach Knublauch's Verfahren gefällte Berlinerblau durch Glühen in Eisenoxyd umzuwandeln und aus diesem den Gehalt der Masse an Berlinerblau zu berechnen. Sie haben auch in dem gefällten Berlinerblau den Stickstoff des Cyans nach Kjeldahl bestimmt. In beiden Fällen wurden höhere Resultate erhalten als nach Knublauch-Bohlig.

Nach der Methode von A. O. Nauss[5]) wird das nach Knublauch gefällte Berlinerblau direct mit Normallauge titrirt. Das Blau wird mit überschüssiger $^1/_{50}$-Normalnatronlauge in der Siedehitze zersetzt und der Ueberschuss an Lauge mit $\frac{1}{50}$-Normalsäure zurücktitrirt, wobei der durch das wieder entstehende Berlinerblau bewirkte Uebergang der goldgelben Farbe der Lösung in Grünlichgelb als Endreaction dient.

Aus den Versuchen von H. Lührig[6]), welcher die meisten Methoden vergleichsweise geprüft hat, geht hervor, dass es eine Methode, welche in allen Fällen als Normalmethode betrachtet werden könnte, zur Zeit noch nicht giebt.

Zur Untersuchung von Lösungen, welche, wie die Cyanidlaugen, von der Goldextraction die verschiedenartigsten Cyanverbindungen enthalten, wie Cyankalium, freien Cyanwasserstoff, Doppelcyanide, Rhoda-

---

[1]) Journ. f. Gasbel. 35, 221, 268 (1892). — [2]) Ebenda 36, 7 (1893). — [3]) Ebenda 41, 124 (1898). — [4]) Chem.-Ztg. 26, 227 (1902). — [5]) Journ. f. Gasbel. 43, 696 (1900). — [6]) Chem.-Ztg. 26, 1039 (1902).

nide, Ferro- und Ferricyanide und daneben sonstige, die Titrationen störende Bestandtheile, sind allgemein gültige Methoden noch nicht aufgestellt worden. Dagegen liegen mehrere Veröffentlichungen einzelner Methoden vor, welche wohl nur für die betreffenden Laugen, an denen sie erprobt wurden, Gültigkeit haben, und auf welche ich hier nur hinweise: J. E. Clennell, Bestimmung von Cyan in unreinen, besonders zinkhaltigen Lösungen, Chemical News 71, 274 (1895); Derselbe, Bestimmung einfacher Cyanide neben zusammengesetzten und in Gegenwart gewisser anderer Substanzen, ebenda 72, 227 (1895); W. Bettel, Technische Analyse der Lösungen vom Cyanidprocesse, ebenda 72, 286, 298; W. J. Sharwood, Journal of the American Chemical Society 19, 400 (1897).

Methan.

Eigenschaften.

Das Methan (Grubengas, leichtes Kohlenwasserstoffgas) ist ein Gas ohne Farbe, Geruch und Geschmack, welches mit schwach leuchtender, bläulicher Flamme verbrennt. Sein specifisches Gewicht auf Luft = 1 bezogen ist 0,5530, 1 Liter wiegt bei 0° und 760 mm Druck unter 45° Breite im Meeresniveau 0,71506 g [1]).

1 Vol. Wasser absorbirt bei t^0 nach Bunsen:

$$0{,}05449 - 0{,}0011807\, t + 0{,}000010278\, t^2,$$

demnach 0,034987 Vol. bei 20°.

1 Vol. Alkohol absorbirt bei t^0 nach Carius:

$$0{,}522586 - 0{,}0028655\, t + 0{,}0000142\, t^2,$$

demnach 0,47096 Vol. bei 20°.

Die vollständige Verbrennung des Gases mit Sauerstoff findet nach folgendem Volumverhältniss statt:

$$\underset{1\text{ Vol}}{CH_4} + \underset{2\text{ Vol.}}{2\,O_2} = \underset{1\text{ Vol.}}{CO_2} + 2\,H_2O.$$

Die Entzündungstemperatur liegt viel höher als die des Wasserstoffs, weshalb es möglich ist, den Wasserstoff in Gemischen mit Methan zu verbrennen, ohne dass das Methan angegriffen wird (vergl. S. 73 ff.).

Mit Sauerstoff oder Luft in gewissen Verhältnissen gemischt, bildet das Methan explosive Gasgemenge; die Explosion ist am stärksten bei dem durch die obige Gleichung ausgedrückten Mischungsverhältnisse 1 Vol. CH_4 auf 2 Vol. Sauerstoff oder 10 Vol. Luft. Gemenge, welche auf 1 Vol. Methan weniger als 3 oder mehr als 15 Vol. Luft enthalten, sind nicht explosiv.

Das Methan bildet ein kräftiges Reductionsmittel für Metalloxyde. Auf Kaliumpermanganatlösung wirkt es dagegen nur langsam ein.

---

[1]) Landolt-Börnstein's Tabellen, 2. Aufl. 1894.

Ein Absorptionsmittel für Methan ist nicht bekannt, weshalb das Gas neben Wasserstoff und Stickstoff den nicht absorbirbaren Gasrest bei der absorptiometrischen Gasanalyse bildet. Da es auch keine charakteristischen Reactionen auf Methan giebt, so fällt sein Nachweis mit der quantitativen Bestimmung zusammen, und diese geschieht stets durch Verbrennung entweder nach erfolgter Verbrennung oder Absorption des Wasserstoffs mittelst Palladium (S. 73 ff.) oder durch gemeinsame Verbrennung mit dem Wasserstoff (siehe die folgenden Methoden).

Quantitative Bestimmung.

Methan wird immer durch Verbrennung bestimmt. Abgesehen von der bei verhältnissmässig niedriger Temperatur stattfindenden Verbrennung mittelst Palladium, welche indess häufiger zur Bestimmung des Wasserstoffs als des Methans angewandt wird (S. 73 ff.), sind vier Verbrennungsmethoden in der Gasanalyse gebräuchlich:

1. Durch Explosion (S. 69),
2. durch die elektrisch glühende Platindrahtspirale,
3. durch die Platincapillare und
4. durch Kupferoxyd.

Von diesen Methoden erfordern die beiden ersteren die Anwendung des elektrischen Stromes.

1. **Bestimmung des Methans durch Verbrennung in der Explosionspipette.** Handelt es sich um Verbrennung von reinem Methan, so darf man, um das nöthige Volumen Sauerstoff im Gemisch zu haben ($1\,CH_4 + 10$ Luft), höchstens etwa 9 ccm Methan in eine Gasbürette von 100 ccm Inhalt füllen; der übrige Theil der Bürette wird mit Luft gefüllt ($11:1 = 100:x$; $x = 9{,}09$ ccm CH_4). Die Operationen selbst sind S. 71 beschrieben. Nach der Explosion führt man den Gasrest behufs Messung in die Bürette zurück und darauf in eine Kalipipette über (S. 660); durch nochmaliges Messen in der Bürette erfährt man das Volumen des Kohlendioxyds, welches gleich ist dem Volumen des Methans (S. 705).

Soll ein **Gemenge von Methan und Luft**, wie es die **schlagenden Wetter** bilden, durch Explosion analysirt werden, so muss dem in der Bürette abgemessenen Gasgemisch noch Wasserstoff hinzugefügt werden (S. 72), um ein explosives Gemenge zu erhalten. Das durch Absorption in der Kalipipette verschwundene Gasvolumen giebt, wie vorhin, das Volumen des Methans an.

Zur Bestimmung des Methans neben Wasserstoff eignen sich die nachfolgenden, nicht auf Explosion beruhenden Methoden besser, überhaupt umgeht man das Explosionsverfahren, wenn es andere gleichwerthige Methoden giebt.

2. **Bestimmung des Methans durch Verbrennung mittelst einer glühenden Platinspirale.**

Diese Methode hat der vorigen gegenüber den Vorzug, dass sie auf Gasgemische (CH_4, O, N, H) von beliebigem Methangehalte, besonders auf Grubenwetter mit geringem Methangehalte anwendbar ist, ohne dass ein Zusatz von Wasserstoff nöthig ist.

Dass mit Sauerstoff oder Luft gemischtes Methan bei gelindem Erhitzen mit metallischem Palladium nicht verbrennt, wurde S. 73, 74 erwähnt. Bei heller Rothgluth findet die Verbrennung dagegen statt und zwar auch beim Erhitzen mit Platin. Da bei der zu beschreibenden Methode die Erhitzung des Metalls in Form von Draht durch den elektrischen Strom erfolgt, so benutzt man besser Platindraht, weil derselbe in hoher Temperatur grössere Festigkeit zeigt als Palladiumdraht. Die Eigenschaft des genannten Gasgemisches, in Berührung mit glühendem Platin ohne Explosion zu verbrennen, wurde zuerst von J. Coquillion[1]) erkannt und zur Construction eines sogen. Grisoumeters, d. h. eines speciellen Apparates zur Bestimmung des Methans in schlagenden Wettern (grisou), verwerthet. Cl. Winkler[2]) hat die Methode unter Benutzung der Hempel'schen Apparate weiter ausgebildet. Sein Verbrennungsapparat besteht aus der Fig. 6, S. 13 abgebildeten Pipette, in welche von unten ein die beiden Elektroden tragender Gummistopfen eingesetzt ist. Die Elektroden bestehen aus 5 mm dicken Messingdrähten von 175 mm Länge und sind unten und oben mit Klemmschrauben zum Befestigen der Leitungsdrähte bezw. der Platinspirale versehen. Um die Elektroden in ihrer Stellung zu einander zu befestigen, schiebt man einen doppelt durchbohrten Kork über dieselben. Die Spirale stellt man her, indem man einen 0,35 mm dicken Platindraht in etwa sechs Windungen über eine 1,3 mm dicke Stricknadel wickelt. Damit die obere Wölbung der Pipette nicht zu heiss wird, führt man die Elektroden nur so weit in das Gefäss ein, dass die Spirale 2 bis 2,5 cm von der Wölbung absteht. Die Pipette wird mit Wasser gefüllt, letzteres bis an das obere Ende e_1 des Capillarrohres (Fig. 6, S. 13) emporgesogen und das Schlauchstück mit einem Quetschhahn verschlossen.

Ausführung der Verbrennung. Das zu untersuchende Gas darf ausser Methan kein verbrennbares Gas enthalten. Es wird ferner vorausgesetzt, dass das Gasgemisch durch Absorption nach einander befreit wurde: von Kohlendioxyd durch Kalilauge, von schweren Kohlenwasserstoffen durch rauchende Schwefelsäure, von Sauerstoff durch Phosphor oder Pyrogallat (S. 6 ff.), von Kohlenoxyd durch ammoniakalisches Kupferchlorür (S. 646), und dass in dem nicht absorbirbaren Rest (Wasserstoff, Methan, Stickstoff) der Wasserstoff durch Palladium bei niedriger Temperatur verbrannt wurde (S. 73).

Das Gas wird in der Hempel'schen Bürette abgemessen, durch

[1]) Compt. rend 84, 458 (1877). — [2]) Zeitschr. f. anal. Chem. 28, 286 (1889).

Einsaugen von Luft mit einer überschüssigen Menge Sauerstoff gemischt (S. 74) und das Gesammtvolumen gemessen. Nachdem man Bürette und Pipette durch Zwischenschaltung der Capillare *F* (Fig. 4, S. 7) verbunden hat, schliesst man den Strom. Alsdann öffnet man den Quetschhahn bei *i* ganz und lässt das Gasgemisch durch Heben des Niveaurohres, unter vorsichtigem Oeffnen des Quetschhahnes *d*, langsam in die Pipette übertreten, bis das Wasser aus derselben so weit verdrängt ist, dass die Platinspirale bloss liegt, worauf diese sofort in lebhaftes Glühen geräth. Man muss nun die Zufuhr des Gases einen Augenblick unterbrechen und den Rest allmählich nachfüllen, damit die Verbrennung ruhig und gefahrlos verlaufen kann; ein zu schnelles Nachfüllen kann Anlass zur Verbrennung unter Explosion geben.

Die ruhige Verbrennung verläuft dennoch sehr schnell und ist meist in einer Minute vollständig. Danach unterbricht man den Strom, lässt das Glas der Pipette genügend abkühlen und führt das Gemisch von Kohlendioxyd, Stickstoff und überschüssigem Sauerstoff in die Bürette zurück. Nach dem Schema:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{CH_4} + \underset{2\ \text{Vol.}}{2\,O_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{CO_2} + 2\,H_2O$$

erhält man das im angewandten Gasvolumen enthaltene Volumen Methan, wenn man einfach die Contraction misst, durch Halbiren der letzteren. Führt man dagegen das aus der Verbrennung resultirende Gasgemisch in eine Kalipipette über (siehe bei Kohlendioxyd) und misst danach die Gesammtcontraction, so ist diese durch 3 zu dividiren.

Enthält das zu untersuchende Gasgemisch genügend Sauerstoff, wie z. B. bei schlagenden Wettern, so kann die Verbrennung direct, eventuell nach vorhergehender Absorption von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd vorgenommen werden.

L. M. Dennis und C. G. Hopkins[1]) haben die im Vorstehenden beschriebene Methode in mehreren Punkten abgeändert, deren wichtigster darin besteht, dass das methanhaltige Gas nicht wie bei Winkler's Verfahren mit Luft gemischt allmählich verbrannt wird, sondern, dass die ganze Menge des zu untersuchenden, sauerstofffreien Gasgemisches in die Verbrennungspipette eingefüllt und, nachdem die Platinspirale zum Glühen gebracht, nun allmählich mit Sauerstoff gemischt wird. Hierdurch wird erreicht, dass eine Explosion noch sicherer zu vermeiden ist als bei der vorhin beschriebenen Arbeitsweise; denn während bei letzterer zu Beginn des Versuches immer ein Theil des je nach seiner Zusammensetzung explosiven Gemisches mit dem glühenden Platindraht in Berührung kommt, hat man es bei diesem Verfahren, bei welchem brennbares Gas und Sauerstoff sich in getrennten Gefässen befinden, ganz in der Hand, die Zufuhr des Sauerstoffs so zu reguliren, dass die Gase in dem Maasse zusammentreten, wie sie sich vereinigen,

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chem. 19, 179 (1899).

und dass es während der ganzen Dauer der Verbrennung nie zur Bildung eines explosiven Gasgemisches kommt. Die Möglichkeit der Bildung von Oxyden des Stickstoffs wird ebenfalls sehr beschränkt dadurch, dass anfangs zu wenig Sauerstoff dazu vorhanden ist, gegen Ende aber so hohe Temperaturen, wie sie zur Verbrennung von Stickstoff (z. B. bei der Explosion) nöthig sind, nicht mehr erreicht werden. Ein weiterer Vortheil ist der, dass man ein grösseres Gasvolumen, z. B. eine ganze Bürettenfüllung von 100 ccm, anwenden kann. Durch Benutzung von Quecksilber in der Pipette anstatt des Wassers können die Resultate nur an Genauigkeit gewinnen, da eine Absorption in der Pipette nicht stattfinden kann.

Die Anwendung von Quecksilber macht indess die Isolirung wenigstens einer der Elektroden, sowie die Herstellung derselben aus

Fig. 109.

Eisendraht nöthig. Zur Isolirung umgiebt man die aus 3 mm dickem Eisendraht bestehende Elektrode bis zu ihrem oberen Ende mit einem oben und unten offenen Glasrohre und bewirkt den Verschluss des unteren Rohrendes durch Ueberziehen eines Stückchens Schlauch, welches auf dem Rohr und auf dem vorstehenden Drahte festgebunden wird. Die zweite Elektrode geht direct durch den Kautschukstopfen, entweder parallel zur ersten oder wird, wie Dennis und Hopkins anempfehlen, in Form eines etwas dünneren Drahtes um das Glasrohr gewunden, so dass nur das obere Ende dieses Drahtes zum Einschalten der Platinspirale in genügendem Abstande von der ersten Elektrode steht. Durch letztere Anordnung wird die ganze Vorrichtung gegen Verbiegen gesichert. Die genannten Autoren wickeln einen 0,25 mm

dicken Platindraht in 20 bis 30 Windungen zu einer Spirale von etwa 2 mm Durchmesser und befestigen die Enden durch einfaches Umwickeln um die Elektroden. Bevor man die Glühvorrichtung in die Pipette einführt, giesst man den Zwischenraum zwischen Glasrohr und Eisendraht voll Quecksilber mit der Vorsicht, dass keine Luftblasen eingeschlossen bleiben.

Nachdem der Apparat zusammengesetzt ist, füllt man die Pipette bis zum oberen Ende des Capillarrohres durch Heben der Niveaukugel mit Quecksilber und schliesst den Quetschhahn. Sollten sich noch Luftblasen in der Quecksilberfüllung des Raumes zwischen Glasrohr und Elektrode (siehe vorhin) befinden, so erkennt man dies, wenn man eine mit der Mündung der Niveaukugel verbundene Wasserluftpumpe in Thätigkeit setzt; die Luftblase sammelt sich alsdann im oberen Theile der Pipette und muss durch Heben der Niveaukugel ausgetrieben werden.

Das zu untersuchende Gasvolumen wird in einer Hempel'schen Bürette (S. 3, Fig. 1) über Quecksilber abgemessen; die Autoren benutzen zur genaueren Temperaturcontrole eine Bürette mit Wassermantel. Um die Gase mit Wasserdampf zu sättigen, bringt man auf das Quecksilber in dem Messrohre ein Tröpfchen Wasser.

Ausführung der Verbrennung. Man führt das abgemessene Gas durch Heben des Niveaurohres der Bürette und Senken der Niveaukugel in die Pipette über, schliesst letztere durch den Quetschhahn *d* (Fig. 110) und nimmt die Bürette ab. Die Bürette wird alsdann mit einer mehr als hinreichenden Menge Sauerstoff gefüllt, die Verbindung mit der Pipette wiederhergestellt und das Volumen abgelesen. Man stellt nun die Quecksilberoberflächen einerseits in Pipette und Niveaukugel, andererseits in Bürette und Niveaurohr in gleiche Höhen, so dass die eingeschlossenen Gase sich unter Atmosphärendruck befinden, und schliesst den Schraubenquetschhahn *k*. Nachdem man das Niveaurohr der Bürette hoch gestellt hat (Fig. 110), öffnet man die Quetschhähne *d* und *i* ganz und bringt die Platinspirale durch Schliessen des Stromes ins Rothglühen.

Jetzt lässt man durch vorsichtiges Oeffnen des Schraubenquetschhahnes *k* den Sauerstoff in langsamem, stetigem Strome, 10 bis 20 ccm in der Minute, in die Pipette eintreten, wodurch eine ruhige Verbrennung ohne Flammenerscheinung bewirkt wird. Nachdem aller Sauerstoff in die Pipette hinübergedrückt ist, mit der Vorsicht, dass kein Quecksilber in die Capillare *F* eintritt, erhitzt man die Spirale noch etwa 1 Minute lang zur Rothgluth, um eine vollständige Verbrennung des Gases mit Sicherheit zu erzielen, wonach man den Strom unterbricht und abkühlen lässt. Schliesslich wird der Gasrest aus der Pipette in das Messrohr zurückgesogen und gemessen.

Das Gesammtvolumen der der Verbrennung unterworfenen Gase ist aus den beiden Bürettenfüllungen (Gasprobe + Sauerstoff) bekannt.

Aus der Differenz zwischen demselben und dem Volumen des Gasrestes ergiebt sich die Contraction. Man kann auch das gebildete Kohlendioxyd durch Absorption mit Kalilauge bestimmen, siehe S. 708, wo auch die Berechnung angegeben wurde.

Was die Menge der anzuwendenden Gasprobe betrifft, so richtet sich dieselbe nach folgenden Gesichtspunkten. Man wird wohl selten über die Capacität einer gewöhnlichen Gasbürette von 100 ccm als obere Grenze hinauszugehen haben und muss auch dafür sorgen, dass das Volumen des Gasrestes nicht infolge eines zu grossen Ueberschusses an Sauerstoff mehr beträgt als das Volumen des Messrohres. Auf der anderen Seite muss in der Pipette während der Verbrennung stets so viel Gas sein, dass das Quecksilber nicht mit der Spirale in Berührung kommt, weil sonst Kurzschluss entsteht. Letzterer Fall könnte z. B. eintreten, wenn man fast reinen Wasserstoff verbrennen wollte, wozu die Methode sich ebenfalls eignet. Man würde die Schwierigkeit dadurch vermeiden, dass man 100 ccm Wasserstoff mit etwa 95 ccm eines Gemisches von gleichen Volumen Sauerstoff und Luft verbrennt.

Die Stärke des anzuwendenden elektrischen Stromes muss natürlich dem Widerstande der Platinspirale angepasst werden, was man nur

durch Probiren erreichen kann, indem man entweder einen zu starken Strom durch direct eingeschaltete Widerstände vermindert oder den Strom für den Apparat als Zweigstrom an einem Widerstande entnimmt. Letzteres kann, wie Fig. 110 zeigt, in bequemer Weise dadurch geschehen, dass man die Enden der Zuleitungsdrähte *v*, *w* an einem einfachen Widerstande aus Neusilberdraht von 1,5 mm Dicke einhakt.

Dennis und Hopkins haben beobachtet, dass in Gasen von geringerem Moleculargewicht ein bedeutend stärkerer Strom nöthig ist, um die Spirale im Glühen zu erhalten. Verbrennt man z. B. Wasserstoff, so findet man, dass der Strom, welcher die Spirale im reinen Wasserstoff nur zur Rothgluth erhitzte, dieselbe in dem schliesslichen Gemisch von Sauerstoff und Stickstoff so stark erhitzt, dass der Draht schmelzen kann. Man muss daher während der Operation die Stromstärke entsprechend herabmindern.

Bestimmung von Methan neben Wasserstoff und Kohlenoxyd.

Wie vorhin erwähnt, kann die Verbrennung von Wasserstoff nach dem Verfahren von Dennis-Hopkins ohne Gefahr einer Explosion bewirkt und dieses Gas unter den angegebenen Versuchsbedingungen bestimmt werden. Contraction $\times$ $^2/_3$ $=$ Volumen Wasserstoff.

Die Methode dient ferner zur Bestimmung des Kohlenoxyds. Aus der Contraction nach der Verbrennung ergiebt sich durch Multiplication mit 2 das Volumen Kohlenoxyd; denn nach dem Schema:

$$\begin{array}{ccccc} 2\,CO & + & O_2 & = & 2\,CO_2 \\ 2\text{ Vol.} & + & 1\text{ Vol.} & = & 2\text{ Vol.} \end{array}$$

beträgt die Contraction $2 + 1 - 2 = 1$, d. i. die Hälfte des Volumens Kohlenoxyd.

Absorbirt man aber das gebildete Kohlendioxyd durch Kalilauge, so beträgt die Gesammtcontraction nach der Absorption $2 + 1 - 0 = 3$, das Kohlenoxydvolumen ist also gleich $^2/_3$ der Contraction.

Ebenso können Gemenge der drei Gase oder zweier derselben nach dieser Methode analysirt werden, ohne den Wasserstoff (nach S. 73 oder 75) oder das Kohlenoxyd (nach S. 646) zu eliminiren. Es folgen hier die Entwicklungen der zur Berechnung nöthigen Formeln, wobei als bekannte Grössen die an der Bürette abgelesenen Gasvolumen vor und nach den Verbrennungen und Absorptionen dienen, während als Unbekannte die Volumen der einzelnen Gase in Rechnung gestellt sind; der strengen Durchführung der Rechnung halber ist, wie es ja auch meist der Wirklichkeit entspricht, ein indifferentes Gas (N) in den Ansatz der Gleichungen eingeführt worden. Diese Grösse verschwindet selbstverständlich beim Auflösen der Gleichungen, da sie sich aus der Differenz zwischen dem Gesammtvolumen und den eigentlichen Unbekannten ergiebt. Die „Contraction“ ist als rechnerische Grösse nicht benutzt worden.

Die allen Operationen zu grunde liegenden Reactionsgleichungen sind:

$$\text{(I)}\ \underset{2}{2\,H_2} + \underset{1}{O_2} = \underset{0}{H_2O}$$

$$\text{(II)}\ \underset{2}{2\,CO} + \underset{1}{O_2} = \underset{2}{2\,CO_2}$$

$$\text{(III)}\ \underset{1}{CH_4} + \underset{2}{2\,O_2} = \underset{1}{CO_2} + H_2O;$$

aus (I) ergiebt sich, dass 1 Vol. Wasserstoff $^1/_2$ Vol. Sauerstoff, und dass 1 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Wasserstoff verbraucht, aus (II) und (III), dass die Volumen des gebildeten Kohlendioxyds denen des Kohlenoxyds bezw. des Methans gleich sind.

In allen nachstehenden Rechnungen bezeichnet

x das Volumen Wasserstoff,
y „ „ Kohlenoxyd,
z „ „ Methan
o „ „ des zugefügten Sauerstoffs
N „ „ des indifferenten Gases (Stickstoff)

1. Wasserstoff und Kohlenoxyd. Es sei V_1 das Gesammtvolumen der zu untersuchenden Gasprobe plus Sauerstoff,

V_2 das Volumen des Gasrestes nach der Verbrennung,

V_3 das Volumen des Gasrestes nach der Absorption des Kohlendioxyds.

Dann ist

$$V_1 = N + x + y + o \quad \ldots\ldots \quad (1)$$

Nach der Verbrennung ist der Wasserstoff, x, verschwunden, der noch vorhandene Sauerstoff ist gleich dem ursprünglichen Volumen, o, weniger $\frac{x}{2}$, d. i. dem zum Verbrennen von x Wasserstoff, und weniger $\frac{y}{2}$, d. i. dem zum Verbrennen von y Kohlenoxyd verbrauchten, also:

$$V_2 = N + y + \left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2}\right) \quad \ldots\ldots \quad (2)$$

Nach Behandlung dieses Gasrestes mit Kalilauge ist y, d. i. die dem ursprünglichen Volumen Kohlenoxyd gleiche Menge Kohlendioxyd verschwunden (siehe II); es ist also:

$$V_3 = N + o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

Aus den drei Gleichungen ergeben sich die für die beiden eigentlichen Unbekannten nöthigen zwei Gleichungen:

$$(1) - (2) = V_1 - V_2 = \frac{3\,x}{2} + \frac{y}{2} \quad \ldots\ldots \quad (4)$$

$$(2) - (3) = V_2 - V_3 = y \quad \dots \dots \quad (5)$$

Durch Substituirung von (5) in (4):

$$V_1 - V_2 = \frac{3x}{2} + \frac{V_2 - V_3}{2},$$

woraus

$$x = \frac{2}{3}\left(V_1 - V_2 - \frac{V_2 - V_3}{2}\right) \text{ccm Wasserstoff.}$$

Durch Substituirung des Werthes von x in (4) erhält man:

$$y = (V_2 - V_3) \text{ ccm Kohlenoxyd,}$$

was sich auch aus (5), sowie nach dem zu II (S. 713) Bemerkten sofort ergiebt.

Hiernach bleibt nur noch die Berechnung der einzelnen Gasvolumen in Procenten übrig:

$$(N + x + y) : x = 100 : {}^0\!/_0\, H \text{ u. s. w.}$$

2. Wasserstoff und Methan.

$$V_1 = N + x + z + o \quad \dots \dots \quad (1)$$

vor der Verbrennung,

$$V_2 = N + z + \left(o - \frac{x}{2} - 2z\right) \quad \dots \quad (2)$$

nach der Verbrennung,

$$V_3 = N + o - \frac{x}{2} - 2z \quad \dots \dots \quad (3)$$

nach der Absorption durch KOH.

$$V_1 - V_2 = \frac{3x}{2} + 2z \quad \dots \dots \quad (4)$$

$$V_2 - V_3 = z \quad \dots \dots \quad (5)$$

Setzt man letzteren Werth für z in (4) ein, so erhält man

$$V_1 - V_2 = \frac{3x}{2} + 2(V_2 - V_3),$$

woraus sich ergiebt

$$x = \frac{2}{3}[V_1 - V_2 - 2(V_2 - V_3)] \text{ ccm Wasserstoff.}$$

$$z = (V_2 - V_3) \text{ ccm Methan nach (5).}$$

3. Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan.

$$V_1 = N + x + y + z + o \quad \dots \dots \quad (1)$$

vor der ersten Verbrennung,

$$V_2 = N + y + z + \left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z\right) \quad \dots \quad (2)$$

nach der ersten Verbrennung,

$$V_3 = N + \left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z\right) \quad \ldots\ldots \quad (3)$$

nach der Absorption durch KOH.

In diesem aus Stickstoff und Sauerstoff bestehenden Gasreste muss nun der überschüssige Sauerstoff bestimmt werden, was dadurch geschieht, dass man ein beliebiges, aber mehr als zur Verbrennung des Sauerstoffs hinreichendes Volumen Wasserstoff in die Pipette bringt und den in der Bürette enthaltenen Gasrest V_3 nach der S. 710 beschriebenen Weise in die Pipette überführt.

Das hierbei in Reaction tretende Gasvolumen ist also gleich

$$V_3 + H,$$

oder

$$V_4 = N + \left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z\right) + H \quad \ldots \quad (4)$$

vor der zweiten Verbrennung.

Der aus Stickstoff und überschüssigem Wasserstoff bestehende Gasrest wird wieder in die Bürette zurückgebracht und gemessen, V_5.

Die bei der Verbrennung von $\left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z\right)$ ccm Sauerstoff verbrauchte Menge Wasserstoff ist nach (I) S. 713 gleich

$$2\left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z\right).$$

Es ist daher

$$V_5 = N + H - 2\left(o - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z\right) \quad \ldots \quad (5)$$

nach der Verbrennung.

Man hat hiernach die fünf Gleichungen:

$$V_1 - o = N + x + y + z \quad \ldots\ldots \quad (6)$$

$$V_2 - o = N - \frac{x}{2} + \frac{y}{2} - z \quad \ldots\ldots \quad (7)$$

$$V_3 - o = N - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z \quad \ldots \quad (8)$$

$$V_4 - o - H = N - \frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2z \quad \ldots \quad (9)$$

$$V_5 + 2o - H = N + x + y + 4z \quad \ldots \quad (10)$$

Diese fünf Gleichungen lassen sich in die für die drei Unbekannten nöthigen drei Gleichungen zusammenziehen:

$$(6) - (7) = V_1 - V_2 = \frac{3x}{2} + \frac{y}{2} + 2z \quad \ldots \quad (11)$$

$$(7) - (8) = V_2 - V_3 = y + z \quad \ldots\ldots \quad (12)$$

$$(9)-(10) = V_4 - V_5 - 3\,o = -\frac{3\,x}{2} - \frac{3\,y}{2} - 6\,z \quad (13)$$

oder

$$\frac{V_4 - V_5 - 3\,o}{3} = -\frac{x}{2} - \frac{y}{2} - 2\,z \quad (14)$$

Auflösung:

$$(11) + (14), x = \left(V_1 - V_2 + \frac{V_4 - V_5 - 3\,o}{3}\right) \text{ccm Wasserstoff.}$$

Setzt man diesen Werth für x und den aus (12) abgeleiteten Werth $z = V_2 - V_3 - y$ in (11) ein, so ergiebt sich:

$$V_1 - V_2 = \frac{3}{2}\left(V_1 - V_2 + \frac{V_4 - V_5 - 3\,o}{3}\right) + \frac{y}{2}$$
$$+ 2(V_2 - V_3 - y),$$

woraus der Werth für y folgt:

$$y = \frac{1}{3}\,[V_1 - V_2 + 4(V_2 - V_3) + V_4 - V_5 - 3\,o] \text{ Kohlenoxyd.}$$

Aus (12) folgt

$$z = V_2 - V_3 - y;$$

und durch Einsetzung des Werthes für y:

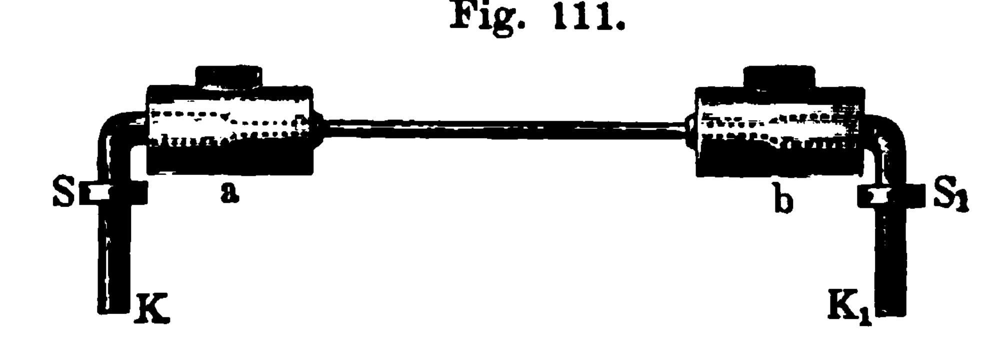
$$z = \frac{1}{3}\,[-(V_1 - V_2) - (V_2 - V_3) - (V_4 - V_5 - 3\,o)] \text{ Methan.}$$

Der Stickstoff ergiebt sich aus der Differenz.

3. Bestimmung des Methans durch Verbrennen in Drehschmidt's Platincapillare.

Der elektrische Strom mit und ohne Induktionsapparat wird entbehrlich durch Anwendung der von H. Drehschmidt[1]) eingeführten Capillare aus Platin, in welcher das mit Sauerstoff gemischte Methan beim Durchleiten gefahrlos verbrennt, wenn man das Rohr durch einen gewöhnlichen Gasbrenner auf helle Rothgluth erhitzt.

Fig. 111.



Drehschmidt hatte dem Rohre die beträchtliche Länge von 200 mm gegeben, um zu verhindern, dass die Enden, an welche die zur Verbindung mit den Apparaten nöthigen Kupferrohrstücke angelöthet sind, zu heiss werden. Cl. Winkler hat diese Löthstellen mit Wasserkühlung versehen und dadurch erreicht, dass das Rohr nur 100 mm lang zu sein braucht. Das Platinrohr hat in der von Winkler angegebenen, in Fig. 111 dargestellten Form 100 mm Länge, 2,5 bis 3 mm

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 21, 3242 (1888).

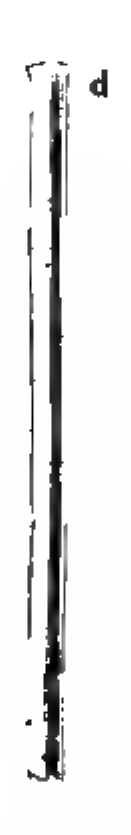
äusseren und 0,7 mm inneren Durchmesser und muss ohne Löthung hergestellt sein. Die Löthstellen, welche die Verbindungen mit den Kupferrohrstücken k und k_1 herstellen, befinden sich in den als Kühlgefässe dienenden Behältern a und b. Mittelst der Scheiben s und s_1 kann der ganze Apparat auf eine an einem Stativ verschiebbare Gabel aufgelegt werden.

Die Anordnung, welche W. Hempel dem Apparate gegeben hat, ist aus Fig. 112 ersichtlich; der Apparat ruht hier in den gabelförmigen Enden der eisernen Träger c, c, und das Platinrohr ist zur besseren Concentration der Hitze von einem Kästchen aus Asbestpappe umgeben. a und b sind die Kühlwasserbehälter.

Es ist zweckmässig, das Platinrohr seiner ganzen Länge nach durch Einschieben von mehreren dünnen Platindrähten auszufüllen; hierdurch

Fig. 112.





wird das Volumen der Capillare noch vermindert und Explosion verhütet. Einer Explosionsgefahr wirkt auch die starke Abkühlung durch das Wasser entgegen; zur grösseren Sicherheit kann man nach Drehschmidt ferner in die knieförmig gebogenen kupfernen Ansatzrohre zwei kurze Stückchen Platindraht schieben, die man von solcher Dicke wählt, dass sie die lichte Weite der Kupferröhren fast ausfüllen, ohne indess dem Gasstrome zu grossen Widerstand entgegenzusetzen. Die Ausfüllung der Kupferröhren mit dünnem Platin- oder Kupferdraht leistet denselben Dienst.

Zur Prüfung des Apparates auf Dichtheit verbindet man das eine Ende desselben unter Zwischenschaltung eines Quetschhahnes mit einer Wasserluftpumpe, das andere mit einer in Quecksilber tauchenden Glas-

röhre, saugt das Quecksilber in der Röhre empor und schliesst den Quetschhahn. Der Quecksilberstand muss dauernd unverändert bleiben, sowohl bei gewöhnlicher Temperatur, als auch, nachdem das zum Glühen erhitzte Platinrohr wieder erkaltet ist.

Zur Ausführung des Versuches bringt man das nur Methan und Stickstoff (vergl. S. 707) enthaltende Gasgemisch in die Bürette, fügt ein genügendes Volumen Sauerstoff hinzu und verbindet die Bürette mit der Platincapillare und der mit Wasser gefüllten Pipette *B*. Nachdem man die Capillare auf helle Rothgluth gebracht hat, verbrennt man das Gas durch zwei- bis dreimaliges Hin- und Herleiten in der Weise, dass jede dieser Operationen drei bis vier Minuten, die ganze Verbrennung also etwa eine Viertelstunde dauert. Hierauf lässt man abkühlen, misst das rückständige Gasvolumen, führt es in die Kalipipette (S. 660) behufs Absorption des Kohlendioxyds über und bestimmt die hierdurch bewirkte Contraction, welche gleich dem Volumen des Methans ist, vorausgesetzt, dass kein Kohlenoxyd, infolge unvollständiger Absorption desselben, mehr vorhanden war.

Bemerkungen. Wenn eine Verbrennungsmethode zur Bestimmung von Methan, Wasserstoff und unter Umständen Kohlenoxyd nicht im Princip auf der Explosion beruht und demnach in besonderen Apparaten, z. B. der Explosionspipette (S. 70, Fig. 23), ausgeführt wird, so ist eine der Hauptbedingungen natürlich der vollständige Ausschluss einer Explosionsgefahr. Dieses wird durch die Coquillion-Winkler-sche Methode in der Ausführung nach Dennis-Hopkins (S. 708) in vollkommener Weise erreicht.

In Ermangelung eines starken elektrischen Stromes ist dagegen die Drehschmidt'sche Methode die zweckmässigste für technische Zwecke. (Die Brauchbarkeit der letzteren zur Bestimmung von Stickoxydul und Stickoxyd wurde S. 446 und 449 gezeigt.) Die Anwendung von Sauerstoff anstatt Luft, welche infolge der Explosionssicherheit des Apparates gestattet ist, hat vor der Explosionsmethode den doppelten Vortheil, dass die Menge des zu untersuchenden Gases grösser sein kann und dass die Bildung von Oxyden des Stickstoffs vermieden wird. Der erstere Vortheil besteht bei der Dennis'schen Methode S. 708 in noch höherem Grade. Der Sauerstoff braucht, wenn es auf eine Bestimmung des Stickstoffs nicht ankommt, nicht absolut stickstofffrei zu sein. (Vergl. Organische Elementaranalyse bei Dennstedt's Methode.)

Das Capillarrohr aus Platin muss die angegebene Wandstärke haben, weil dünnwandige Röhren leicht undicht werden oder überhaupt schwierig ohne Undichtigkeiten herzustellen sind. Die Röhre muss bis auf helle Rothgluth erhitzt werden, weil das schwer verbrennliche Methan bei dunkler Rothgluth fast unverändert bleibt.

Bezüglich der Brauchbarkeit der Methode auch für Gemische von Methan mit Wasserstoff und Kohlenoxyd gilt dasselbe wie für die vorhergehende Methode, bei welcher die Formeln zur Berechnung (S. 713 ff.)

angegeben sind. Wegen der Bequemlichkeit dieser beiden, nicht auf Explosion beruhenden Verbrennungsmethoden sieht man häufig von einer Absorption des Kohlenoxyds, welche unter Umständen unvollständig sein kann (vergl. S. 648), sowie von einer getrennten Verbrennung des Wasserstoffs mit Hülfe von Palladium (S. 73) ab und verbrennt die Gase zusammen nach einer dieser beiden Methoden.

Zur Erläuterung der bisher aufgeführten gasometrischen Methoden diene die Analyse eines Generatorgases nach Cl. Winkler, bei welcher Wasserstoff, Kohlenoxyd und Methan getrennt bestimmt wurden.

Angewandtes Gasvolumen . . . . 99,7 ccm

A. Bestimmung der absorbirbaren Bestandtheile.

1. Nach der Absorption mit Kalilauge (S. 660) 93,8, also 99,7 — 93,8 = Kohlendioxyd . . . . . . 5,9 ccm
2. Nach Absorption mit rauchender Schwefelsäure und Beseitigung des Säuredampfes in der Kalipipette 93,7 ccm, also 93,8 — 93,7 = schwere Kohlenwasserstoffe . . . . 0,1 ccm
3. Nach Absorption mit alkalischem Pyrogallat (S. 6) 93,7 ccm, also 93,7 — 93,7 = Sauerstoff . . . 0,0 ccm
4. Nach zweimaliger Absorption mit ammoniakalischem Kupferchlorür (S. 648) 71,5 ccm, also 93,7 — 71,5 = Kohlenoxyd . . . . 22,2 ccm

   Nichtabsorbirbarer Gasrest . . . . . 71,5 ccm.

B. Bestimmung des Wasserstoffs.

Wenn ein nicht absorbirbarer Gasrest reich ist an Stickstoff, wie dies bei den Generatorgasen der Fall ist, so mischt man demselben reinen Sauerstoff anstatt Luft (S. 74) zu. In den meisten Fällen ist der Gehalt des Gases an Wasserstoff und Methan annähernd bekannt, so dass man abschätzen kann, ob der für den Sauerstoffzusatz noch verfügbare Bürettenraum hinreicht, um den ganzen Gasrest weiter verarbeiten zu können. Da Generatorgase etwa 10 Proc. Wasserstoff und 5 Proc. Methan enthalten, welche 5 bezw. 10, also im ganzen 15 ccm Sauerstoff erfordern, so ist man beim vorliegenden Versuche in den genannten Bedingungen.

Nichtabsorbirbarer Gasrest . . . . 71,5 ccm
Gasrest + Sauerstoff . . . . 94,8 ccm

4. Gasrest nach der Verbrennung unter Vermittelung von Palladiumasbest (S. 73) . . . . . 84,0 ccm
   also Contraction 94,8 — 84 = 10,8 ccm, woraus $^2/_3$. 10,8 = Wasserstoff . . . . 7,2 ccm
   Gasrest 84,0 ccm.

C. Bestimmung des Methans.

Da bei der vorigen Operation 94,8 — 71,5 = 23,3 ccm Sauerstoff hinzugefügt wurden und die 7,2 ccm Wasserstoff 3,6 ccm Sauerstoff verbraucht haben, so sind noch 23,3 — 3,6 = 19,7 ccm Sauerstoff vorhanden, welche mehr als ausreichend sind, um die vorausgesetzten 5 ccm Methan zu verbrennen.

Gasrest	84,0 ccm
Nach der Verbrennung in der Platincapillare (S. 716) 78,2 ccm und nach der Absorption mit Kalilauge 75,3 ccm, also 78,2 — 75,3 = Methan	2,7 ccm

D. Bestimmung des Stickstoffs.

In dem bei A. verbleibenden nicht absorbirbaren Gasreste von 71,5 ccm sind nach B. 7,2 ccm Wasserstoff,
nach C. 2,9 „ Methan,
somit zusammen 10,1 ccm brennbares Gas; also bleiben 71,5 — 10,1 = 61,4 ccm Stickstoff.

Durch Umrechnung der gefundenen Volumen von CO_2, schweren Kohlenwasserstoffen, O, CO, H, CH_4, welche in 99,7 ccm enthalten sind, auf 100 ccm ergiebt sich die volumprocentische Zusammensetzung des Generatorgases.

4. Bestimmung des Methans durch Verbrennung mit Kupferoxyd[1]). Diese Methode wird nur in den Fällen angewandt, wo es sich um sehr geringe Mengen von Methan handelt, deren Bestimmung durch die im Vorhergehenden beschriebenen gasometrischen Methoden nicht möglich ist, sondern die Untersuchung grosser Gasvolumen erfordert. Fresenius hatte die Methode angegeben zur Bestimmung von Methan in Quellgasen. Nach Cl. Winkler benutzt man den Apparat Fig. 113. Die Gasprobe befindet sich in dem cylindrischen Behälter *A* (Fig. 105, S. 650), dessen unteres Ansatzrohr durch einen Schlauch mit dem Wasserbehälter *B* verbunden ist, während das obere sich durch einen die Schraubenklemme *g* tragenden Schlauch an den Apparat anschliesst. Der Apparat besteht aus den mit Kalilauge bezw. concentrirter Schwefelsäure beschickten Gefässen *k*, *s*, dem in einem kleinen Gasofen liegenden, mit Kupferoxyd gefüllten Verbrennungsrohr *V*, den Volhard'schen Absorptionsflaschen *W*, W_1 und dem Aspirator *M*. Um den Apparat vor der Operation mit kohlendioxydfreier Luft füllen und nach der Verbrennung mit solcher auswaschen zu können, verbindet man die Winkler'sche Schlange *K* durch ein T-Rohr mit dem Hahn *L* eines in der Figur nicht gezeichneten Luftgasometers. Die Schraubenklemmen *g* und *l* dienen zur Regulirung des Gas- und des Luftstromes.

---

[1]) R. Fresenius, Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 339 (1864).



kolben unter dem Aspirator sich halbstündlich einmal füllt. Das ausgeflossene Wasser giesst man, während der Abflusshahn am Aspirator vorübergehend geschlossen ist, in das Gefäss *B* zurück.

Während die Operation im Gange ist, schüttelt man zuweilen den Inhalt der Vorlagen *W*, W_1, controlirt den Titer des Barytwassers in der Vorrathsflasche und notirt Temperatur und Barometerstand.

Es ist natürlich nicht immer nöthig, den ganzen Inhalt des Gefässes *A* zu einer Operation zu benutzen, sondern man unterbricht den Versuch früher oder später, je nach der Menge des abgeschiedenen Baryumcarbonats. Soll der Versuch beendet werden, so lässt man den Literkolben noch einmal bis zur Marke voll laufen, schliesst zuerst den unteren Hahn am Aspirator, setzt das Zuleiten des Gases so lange fort, bis das Manometer Gleichgewichtszustand anzeigt, und schliesst dann erst die Klemme *g*. Unter diesen Umständen ist das Volumen des ausgelaufenen Wassers gleich dem Volumen des durch den Apparat gegangenen Gases unter dem Druck der Atmosphäre. Zum Auswaschen des Apparates saugt man mittelst des Aspirators bei geschlossener Klemme *g* und geöffneten Hähnen *l*, *L* etwa 2 Liter Luft hindurch, wonach der in *K* und *S* verbliebene Gasrest verdrängt ist.

Schliesslich titrirt man in jeder der beiden Vorlagen das nicht verbrauchte Baryumhydroxyd mit Oxalsäure zurück und berechnet das Gewicht an Methan unter Berücksichtigung, dass 313,2 Gewichtstheile $Ba(OH)_2 + 8H_2O$, welche gefällt wurden, 1 Mol. CO_2 oder 15,91 Gewichtstheilen CH_4 entsprechen, woraus sich mit Hülfe des Litergewichtes das Volumen *n* des verbrannten Methans bei 0° und 760 mm ergiebt.

Zur Umrechnung auf Volumprocente muss das Volumen des ausgelaufenen Wassers, welches gleich ist dem Volumen des durch den Apparat gegangenen, nicht verbrennlichen Gases, auf 0° und 760 mm und Trockenzustand reducirt werden (siehe S. 137). Der aus dieser Volumzahl *v* berechnete volumprocentische Gehalt $\frac{100\,n}{v}$ unterscheidet sich, da *v* hier sehr klein ist gegenüber *n*, kaum von dem nach der Formel $\frac{100\,n}{n+v}$ berechneten Procentgehalt, welcher sich aus der Erwägung ergiebt, dass *n* eigentlich enthalten ist nicht in *v*, sondern in $(n + v)$ ccm.

Das vom Barytwasser absorbirte Kohlendioxyd kann natürlich nur in dem Falle auf Methan berechnet werden, wenn keine anderen verbrennbaren Kohlenstoffverbindungen im untersuchten Gase enthalten sind.

Aethylen.

Das Aethylen (ölbildendes Gas, schweres Kohlenwasserstoffgas) ist ein farbloses Gas von eigenthümlichem Geruch, welches mit intensiv leuchtender weisser Flamme verbrennt:

$$C_2H_4 + 3\,O_2 = 2\,CO_2 + 2\,H_2O$$
$$\text{1 Vol.} \quad \text{3 Vol.} \quad \text{2 Vol.}$$

Es hat das specifische Gewicht 0,9675 und das Litergewicht 1,25103 unter normalen Umständen (S. 705). 1 Vol. Wasser absorbirt bei t^0 nach Bunsen:

$$0{,}25629 - 0{,}00913631\,t + 0{,}000188108\,t^2,$$

demnach 0,1488 Vol. bei 20°.

1 Vol. Alkohol absorbirt bei t^0 nach Carius:

$$3{,}594984 - 0{,}0577162\,t + 0{,}000681\,t^2,$$

demnach 2,7131 Vol. bei 20°.

Die Eigenschaft des Aethylens, sich in concentrirter Schwefelsäure zu lösen, ist wichtig für die quantitative Bestimmung. Während gewöhnliche Schwefelsäure von 66° das Gas nur nach anhaltendem Schütteln absorbirt, bildet rauchende Schwefelsäure mit einem gewissen Gehalt an Anhydrid ein sehr wirksames Absorptionsmittel. Auch gesättigtes Bromwasser absorbirt Aethylen leicht und wird daher ebenfalls zur Entfernung des Gases aus Gemischen benutzt.

Was den qualitativen Nachweis des Aethylens anlangt, so beschränkt man sich in der Regel darauf, zunächst die Gegenwart von Kohlenwasserstoffen überhaupt in einem Gasgemisch nachzuweisen, indem man das durch Kalilauge und ammoniakalisches Kupferchlorür von Kohlendioxyd und Kohlenoxyd, sowie durch Schwefelsäure von Wasserdampf befreite Gas über glühendes Kupferoxyd leitet. In einem an das Verbrennungsrohr sich anschliessenden leeren Glasrohre zeigt sich alsdann ein Beschlag von Wasser, und in einer mit dem leeren Glasrohre verbundenen Waschflasche mit Barytwasser bildet sich ein Niederschlag von Baryumcarbonat. Erfolgt dann bei der quantitativen Untersuchung eine Volumabnahme durch Behandlung des Gasgemisches mit rauchender Schwefelsäure, so wird diese als Aethylen oder richtiger als schwere Kohlenwasserstoffe im allgemeinen aufgeführt. Denn diese Absorption erstreckt sich auch auf die Homologen des Aethylens, wie Propylen C_3H_6, Butylen C_4H_8, ferner auf Acetylen C_2H_2, sowie auf Benzol C_6H_6 und Toluol C_7H_8. Die hellleuchtende Flamme ist kein charakteristisches Merkmal, weil mit anderen Gasen verdünntes Acetylen dieselbe Flamme zeigen kann, und weil die Aethylenflamme selbst, falls das Gas mit brennbaren oder nicht brennbaren Gasen (Wasserstoff, Stickstoff) vermischt ist, entleuchtet wird.

Quantitative Bestimmung.

Nach dem vorhin Gesagten geschieht die Bestimmung des Aethylens durch Absorption. Nachdem man einem Gasgemisch das Kohlendioxyd in der Kalipipette (S. 660) entzogen hat, führt man es in die Pipette Fig. 114 (a. f. S.) über, welche mit rauchender Schwefelsäure vom spec. Gew.

1,938 (bei 15°) mit einem Gehalt von etwa 24 Proc. freiem Schwefelsäureanhydrid gefüllt ist. Eine derartige Säure setzt unterhalb 15° Krystalle von Pyroschwefelsäure ab. Der zulässige Absorptionswerth ist 8 (vergl. S. 9). Die in der kleinen Kugel enthaltenen Glassplitter dienen dazu, der Säure eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, so dass eine einmalige Ueberführung des Gases genügt, um die schweren Kohlenwasserstoffe, also namentlich das Aethylen, ohne Schütteln des Apparates, zu absorbiren. Das Aethylen geht dabei in Aethionsäure, $C_2H_6S_2O_7$, über. Da sich hierbei aber etwas Schwefeldioxyd bilden kann und die Dämpfe der rauchenden Schwefelsäure selbst eine starke Tension ausüben, so muss der Absorption immer eine einmalige Ueberführung des Gasrestes in die Kalilauge folgen, ehe man zur Messung und weiteren Analyse des Gases (Absorption des Sauerstoffs u. s. w.) übergeht.

Fig. 114.

Wegen der zerstörenden Wirkung, welche die rauchende Schwefelsäure auf den Kautschuk ausübt, saugt man die Säure in der Capillare der Pipette nie so hoch, dass sie die Kautschukverbindung berührt. Andererseits lässt man wegen der mit dem Zusammentreffen von Säure und Wasser verknüpften Gefahr die Verbindungscapillare und das Schlauchstück zwischen dieser und der Bürette trocken (vergl. S. 7, 8). Der hierdurch verursachte geringe Fehler kann vernachlässigt werden. Im Ruhezustande ist die Pipette beiderseitig mit Glashütchen verschlossen, welche durch Gummiringe abgedichtet sind.

Die Absorption des Aethylens und seiner Homologen durch Bromwasser kann in derselben Pipette Fig. 144 ausgeführt werden. Das Bromwasser wird durch einige Cubikcentimeter flüssiges Brom, welches man hinzugiebt, in gesättigtem Zustande erhalten. Die Kohlenwasserstoffe werden bei der Absorption in Bromide verwandelt. Ein nachträgliches Ueberführen des Gasrestes in die Kalipipette behufs Absorption der Bromdämpfe ist hier wie bei der Absorption durch rauchende Schwefelsäure geboten.

Acetylen.

Das Acetylen ist ein farbloses Gas von eigenartigem Geruch, welches sich, angezündet, durch seine blendend weisse Flamme auszeichnet. Nach der Gleichung

$$\underset{2\ \text{Vol.}}{2\,C_2H_2} + \underset{5\ \text{Vol.}}{5\,O_2} = \underset{4\ \text{Vol.}}{4\,CO_2} + 2\,H_2O$$

giebt 1 Vol. Acetylen bei der vollständigen Verbrennung 2 Vol. Kohlendioxyd und eine Contraction von $1^1/_2$ Volumen. Sein specifisches Gewicht ist 0,8983, sein Litergewicht 1,1615 unter normalen Umständen (S. 705).

Bei gewöhnlicher Temperatur löst Wasser ungefähr sein gleiches Volumen Acetylen, Kochsalzlösung nimmt nur sehr wenig auf, weshalb man dieselbe in den zur gasvolumetrischen Bestimmung des Gases dienenden Apparaten anwendet (Bd. I, S. 800). Organische Lösungsmittel lösen das Gas in grösseren Mengen, z. B. Terpentinöl 2, Amylalkohol $3^1/_2$, Chloroform, Benzol 4, Weingeist, Eisessig 6 Vol.; Aceton löst bei 15° unter gewöhnlichem Druck sein 25faches Volumen auf. In ammoniakalischer Kupferchlorürlösung erzeugt das Acetylen einen rothbraunen bis violetten Niederschlag von Acetylenkupfer, in ammoniakalischer Silberlösung einen weissen Niederschlag von Acetylensilber. Beide Reactionen werden auch zur Bestimmung des Acetylens benutzt (siehe weiter unten).

Die Kupferreaction dient besonders zum Nachweis des Acetylens im Leuchtgase. Zur Darstellung einer Cuprolösung verfährt man nach L. Ilosvay v. N. Ilosva[1]) in folgender Weise. Man löst 1 g Cuprinitrat in einem 50 ccm-Kölbchen in wenig Wasser, tröpfelt 4 ccm Ammoniak (20- bis 21procentig) hinzu und versetzt mit 3 g Hydroxylaminchlorhydrat, schüttelt durch und füllt sofort mit Wasser auf 50 ccm auf. Nach wenigen Augenblicken ist die Lösung entfärbt, indem das Cuprisalz durch das Hydroxylamin zu Cuprosalz reducirt wird. Zum Nachweis des Acetylens in Leuchtgas bringt man einige Cubikcentimeter des Reagens in einen Stöpselcylinder von etwa 500 ccm Inhalt und leitet so lange Leuchtgas über die Flüssigkeit, bis deren Farbe in Rosa umschlägt. Schliesst man alsdann den Cylinder und schüttelt gut durch, so entsteht der rothe Niederschlag von Acetylenkupfer.

Man kann den Versuch auch in der Weise anstellen, dass man eine Kugelröhre mit Baumwolle oder Glaswolle anfüllt, diese mit dem Reagens befeuchtet und das Leuchtgas hindurchleitet.

Bemerkungen. Zur Erzeugung schön rother Niederschläge ist es nöthig, die angegebenen Mengenverhältnisse bei der Darstellung des Reagens annähernd einzuhalten. Die Empfindlichkeit der Lösung erhält sich etwa drei Tage lang, bei längerem Stehen geht das Cuprosalz wieder in das Cuprisalz über. Diese Oxydation lässt sich jedoch nach L. Pollak durch Zusatz von Kupferdraht sehr verzögern, so dass eine solche Lösung noch nach einem Jahr deutliche Reaction auf Acetylen giebt.

---

[1]) Ber. deutsch. chem. Ges. 32, 2697 (1899).

Die ammoniakalische Silberlösung bildet nach S. A. Tucker und H. R. Moody[1]) das einzige Mittel, um Acetylen und Aethylen zu trennen. Eine Lösung von 10 g Silbernitrat in 500 ccm Wasser, welche mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt und mit Ammoniak schwach übersättigt wird, absorbirt Acetylen reichlich, wenn auch langsamer als ammoniakalische Kupferchlorürlösung. Acetylensilber fällt aus, während Aethylen nicht gelöst wird. Die Kupferlösung nimmt Aethylen auf.

Die Metallniederschläge explodiren beim Erwärmen oder durch Schlag. Concentrirte Schwefelsäure absorbirt das Gas unter Bildung von Acetylschwefelsäure, weshalb es bei der absorptiometrischen Gasanalyse zugleich mit dem Aethylen und den übrigen schweren Kohlenwasserstoffen entfernt wird.

Beim Durchleiten des Acetylens durch eine glühende Röhre oder beim Durchschlagen des elektrischen Funkens findet unter Wärmeentwicklung Zersetzung in die Elementarbestandtheile statt, wobei keine Volumveränderung eintritt:

$$\underset{1\ \text{Vol.}}{C_2H_2} = \underset{1\ \text{Vol.}}{H_2} + C_2.$$

In der Regel werden dabei noch andere Kohlenwasserstoffe gebildet.

Mit Wasserstoff erhitzt, wandelt sich das Acetylen direct in Aethylen um:

$$C_2H_2 + H_2 = C_2H_4;$$

diese Verbindung findet auch bei gewöhnlicher Temperatur statt, wenn Wasserstoff in statu nascendi in alkalischer Flüssigkeit auf Acetylen einwirkt. Platinmohr veranlasst die Verbindung von Acetylen mit Wasserstoff zu Aethan C_2H_6.

Mit Chlor verbindet sich Acetylen entweder direct zu flüssigem Acetylenchlorid, $C_2H_2Cl_2$, oder es zerfällt beim Entzünden des Gemisches unter Explosion in Chlorwasserstoff und Kohlenstoff:

$$C_2H_2 + Cl_2 = 2\,HCl + C_2.$$

Was die Wirkung des Acetylens auf den Organismus betrifft, so rühren eigentliche Vergiftungserscheinungen vom Gehalte an Phosphorwasserstoff her. Das reine Gas wirkt in grösserer Menge eingeathmet berauschend und betäubend, jedoch verschwinden die Wirkungen in frischer Luft meist schnell. Aus der Verbindung des Acetylens mit dem Hämoglobin des Blutes wird das Hämoglobin durch Schwefelammonium wieder regenerirt, im Gegensatz zum Kohlenoxyd (S. 643).

Quantitative Bestimmung.

Kommt es nur auf Entfernung des Acetylens aus einem Gasgemisch an, so absorbirt man es zusammen mit dem Aethylen durch rauchende Schwefelsäure (S. 723). Zur quantitativen Bestimmung benutzt man

[1]) Journ. Americ. Chem. Soc. 23, 671 (1901).

die vorhin genannte Eigenschaft, mit Kupfer oder Silber Verbindungen einzugehen, aus deren Metallgehalt sich der Gehalt an Acetylen berechnen lässt. Man leitet das Gasgemisch durch zwei mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung beschickte Volhard'sche Waschflaschen, filtrirt den rothbraunen Niederschlag ab und wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis das Filtrat farblos abläuft. Das feuchte Acetylenkupfer wird mit Salzsäure übergossen, wobei unter Entwicklung von Acetylen Kupferchlorür in Lösung geht. Da die vollständige Zersetzung aber schwierig ist, so trocknet man einfach das Filter sammt dem, nach der Behandlung mit Salzsäure noch unzersetzten Acetylenkupfer, ohne es auszuwaschen, verascht und löst das rückständige Kupferoxyd in einigen Tropfen Salpetersäure, welche man mit der salzsauren Lösung vereinigt, wonach in der Lösung das Kupfer bestimmt wird.

Nach R. Bloochmann[1]) besitzt der Niederschlag die Zusammensetzung $C_2H_2Cu_2O$, wonach derselbe auf 2 Atome Kupfer 1 Mol. Acetylen enthält.

Eine concentrirte ammoniakalische Lösung von Silbernitrat benutzt man zur Bestimmung des Acetylens im Leuchtgase, indem man etwa 100 Liter Gas in Zeit von 10 bis 12 Stunden durch zwei je 25 ccm des Reagens beschickte Volhard'sche Waschflaschen leitet. Das in der Regel durch Schwefelsilber geschwärzte Acetylensilber, $C_2H_2Ag_2O$, wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und auf dem Filter mit Salzsäure zersetzt, wobei es sich unter Acetylenentwicklung in Chlorsilber verwandelt. Letzteres wird durch Auflösen in verdünntem Ammoniak vom Schwefelsilber getrennt, durch Salpetersäure wieder ausgefällt und gewogen.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 274 (1874).

Elementaranalyse organischer Verbindungen.

Qualitative Elementaranalyse.

Der Nachweis des Kohlenstoffs lässt sich in der Regel durch Erhitzen der Substanz auf Platinblech führen. Der grössere Theil der organischen Verbindungen wird hierbei unter Abscheidung von Kohlenstoff, also unter Schwärzung zersetzt. Beim anhaltenden Glühen verschwindet die schwarze Färbung infolge der Verbrennung des Kohlenstoffs, so dass eine Verwechslung mit unorganischen Substanzen, welche sich beim Erhitzen unter Abscheidung von schwarzem Oxyd, z. B. Kupferoxyd, zersetzen, nicht möglich ist. Eine Anzahl organische Substanzen zersetzen sich indess beim Erhitzen ohne Abscheidung von Kohlenstoff oder sind unzersetzt flüchtig. In diesen Verbindungen kann man den Kohlenstoff nur dadurch nachweisen, dass man ihn durch Verbrennen zu Kohlendioxyd oxydirt und dieses in Kalkwasser einleitet. Man mengt zu dem Zweck die Substanz mit ausgeglühtem Kupferoxyd oder Bleichromat und erhitzt die Mischung in einer schwer schmelzbaren Glasröhre, wobei der Kohlenstoff auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds bezw. der Chromsäure zu Kohlendioxyd verbrennt, welches, in Kalkwasser eingeleitet, Calciumcarbonat ausscheidet.

Wasserstoff giebt sich gleichzeitig bei der vorhin erwähnten Prüfung auf Kohlenstoff zu erkennen, indem derselbe durch den Sauerstoff der Metalloxyde zu Wasser verbrennt, welches sich in den kälteren Theilen des Rohres verdichtet. Selbstredend muss die Substanz sowohl wie das Glasrohr und das Oxydationsmittel gut getrocknet sein.

Ein Gehalt an Stickstoff giebt sich bei manchen stickstoffreichen Substanzen durch den beim Erhitzen derselben auftretenden Geruch nach versengten Haaren oder Federn zu erkennen. Ist ein solcher Geruch nicht deutlich wahrnehmbar, so glüht man die Substanz mit einem grossen Ueberschuss von gepulvertem Aetzkali oder bequemer mit Natronkalk gemischt in einem schwer schmelzbaren Probirröhrchen und erkennt die Gegenwart von Stickstoff am Auftreten von Ammoniak. Die Theorie dieser Reaction siehe bei der quantitativen Stickstoffbestimmung weiter unten.

Gewisse organische Substanzen geben die Reaction nicht, weil sie sich entweder verflüchtigen oder, anstatt Ammoniak, andere stickstoffhaltige Verbindungen liefern. In diesen Fällen benutzt man die auf alle stickstoffhaltige organische Substanzen anwendbare Reaction von Lassaigne, welche darin besteht, die Substanz in einem Probirröhrchen mit einem Stückchen Kalium oder Natrium zu erhitzen, wobei sich Alkalicyanid bildet. Das Metall muss vollständig verbrannt werden, weil sonst beim Lösen des Rückstandes in Wasser Explosion eintreten kann. Das gebildete Cyanid giebt sich beim Versetzen der Lösung mit Ferro-Ferrisalz und Ansäuern mit Salzsäure durch Entstehung von Berlinerblau zu erkennen (S. 669).

Nitroverbindungen, d. h. organische Substanzen, welche Oxyde des Stickstoffs enthalten, geben beim Erhitzen in einem Probirrohre, oft unter Verpuffen, rothe Dämpfe von salpetriger Säure oder Untersalpetersäure, welche Jodkaliumstärkepapier bläuen.

Ed. Donath[1]) gründet einen Nachweis des Stickstoffs auf die Bildung von salpetriger Säure bezw. Nitrit, welche erfolgt, wenn man die organische Substanz mit stark alkalischer Permanganatlösung kocht. Man bringt 0,03 bis 0,05 g der Substanz (je nach dem Stickstoffgehalt) in ein Kölbchen, fügt 0,5 bis 1 g gepulvertes Kaliumpermanganat und 15 bis 20 ccm bei gewöhnlicher Temperatur vollständig gesättigter Kalilauge hinzu, erhitzt zum Kochen und versetzt nachträglich eventuell mit so viel Permanganat, dass die Flüssigkeit auch beim Kochen violett oder blaugrün bleibt. Dann lässt man etwas abkühlen, verdünnt mässig mit Wasser, zerstört das überschüssige Permanganat durch einige Tropfen Alkohol und filtrirt das Mangansuperoxyd ab. Das angesäuerte Filtrat wird auf salpetrige Säure geprüft (S. 460).

Bekanntlich bildet sich bei dieser Reaction auch Ammoniak (vergl. S. 164). Die Bildung von salpetriger Säure und unter Umständen auch von Salpetersäure ist jedenfalls ein Grund, weshalb bei der Methode von Wanklyn u. s. w. (S. 164) nicht immer aller Stickstoff in Form von Ammoniak gefunden wird[2]).

Sauerstoff lässt sich direct nicht nachweisen. Ob Sauerstoff überhaupt vorhanden ist, ergiebt sich nach erfolgter quantitativer Bestimmung aller übrigen Elemente, indem man eine Differenz zwischen dem Gewichte der angewandten Substanz und der Summe aller gefundenen Elemente als Sauerstoff aufführt. Die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs beeinflusst weder den Nachweis noch die Bestimmung der übrigen Bestandtheile.

Zur Erkennung des Schwefels oxydirt man die Substanz entweder mit Salpetersäure oder Königswasser oder mit einer Mischung von Salpetersäure und Kaliumchlorat, oder man schmelzt dieselbe mit

[1]) Monatshefte f. Chem. 11, 15 (1890). — [2]) Vergl. Tiemann-Gärtner's Handb. d. Unters. d. Wässer S. 291, 4. Aufl. (1895).

einem Gemisch von Kaliumnitrat oder Kaliumchlorat und Soda. Die gebildete Schwefelsäure wird wie gewöhnlich mit Chlorbaryum nachgewiesen. Dass bei der Schmelzoperation die Alkoholflamme der Gasflamme vorzuziehen ist, wurde S. 219 begründet.

Eine schnell auszuführende Methode besteht darin, die Substanz mit metallischem Natrium oder Kalium zu erhitzen, wodurch Alkalisulfid gebildet wird, in welchem der Schwefel leicht zu erkennen ist. H. Vohl[1]) hat die Reaction zuerst zum Nachweis von Schwefel in unreinem Benzol benutzt. Man bringt 2 bis 3 g des wasserfreien Benzols in ein trockenes Reagensglas, fügt ein mit blanken Schnittflächen versehenes Stückchen Kalium von der Grösse einer halben Linse hinzu und erhitzt etwa 10 Minuten lang auf eine Temperatur, welche den Siedepunkt des Oeles nicht übersteigt. Ein Schwefelgehalt giebt sich schon durch die röthliche Färbung, welche das Kalium infolge Bildung von Schwefelkalium annimmt, zu erkennen. Giebt man jetzt ein gleiches Volumen Wasser hinzu, so oxydirt sich das noch vorhandene metallische Kalium unter Wasserstoffentwicklung, und in der Lösung lässt sich der Sulfidgehalt durch Nitroprussidnatrium (S. 219) nachweisen. Auch wenn der Schwefel in Form von schwefliger Säure in dem Oele enthalten ist, lässt er sich durch diese Reaction mit Kalium oder Natrium erkennen. Die Methode ist allgemein anwendbar, auch auf flüchtige Substanzen. Sie hat aber mit den vorhergehenden das gemein, dass sie einen Schwefelgehalt ganz im allgemeinen anzeigt, also ebensowohl Schwefel, welcher in organischer Verbindung, als solchen, welcher als Sauerstoffverbindung vorhanden ist.

Ueber die Anwendung von Zink anstatt des Kaliums siehe weiter unten beim Nachweis der Halogene.

Zum Nachweis des nicht oxydirten Schwefels kocht man die Substanz mit starker Kalilauge, verdampft das Ganze fast zur Trockne, verdünnt mit wenig Wasser und prüft die Lösung, welche den Schwefel in Form von Kaliumsulfid enthält, entweder mit Nitroprussidnatrium, oder man bringt sie in einen kleinen Kolben, welcher mit einem nicht fest schliessenden Stopfen und einem Trichterrohre versehen ist. In den Kolben hängt man einen mit Bleiessig getränkten Papierstreifen und giesst dann verdünnte Schwefelsäure durch den Trichter zur Lösung. Eine Schwärzung des Papierstreifens zeigt die Gegenwart von Schwefel an.

H. Vohl[2]) benutzt folgende Reaction zum Nachweis des nichtoxydirten Schwefels. Man erhitzt eine Mischung von 2 Vol. Glycerin und 1 Vol. Wasser im Kolben zum Sieden und setzt frisch bereitetes Calciumhydroxyd in kleinen Mengen hinzu, bis die Lösung gesättigt ist. Danach fügt man frisch bereitetes Bleihydroxyd oder geschlämmte Bleiglätte ebenfalls im Ueberschuss hinzu und lässt einige Minuten lang

[1]) Dingler's polyt. Journ. 168, 49 (1863). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 875 (1876).

schwach aufkochen. Nach dem Abkühlen im fest verschlossenen Kolben giesst man die klare Lösung in eine gut verschliessbare Flasche ab. Erhitzt man mit diesem Reagens eine organische Substanz, welche Schwefel als solchen enthält, so wird dieselbe infolge Bildung von Schwefelblei sofort geschwärzt. Flüchtige schwefelhaltige Substanzen müssen auf Zusatz dieses Reagens in der zugeschmolzenen Röhre erhitzt werden.

Anstatt der bleioxydhaltigen Kalklösung könnte man auch eine bleioxydhaltige Kali- oder Natronlösung anwenden. Letztere haben indess die Eigenschaft, die meisten organischen Substanzen, auch wenn dieselben keinen Schwefel enthalten, zu schwärzen.

Um Phosphor nachzuweisen, behandelt man die Substanz mit Salpetersäure oder mit oxydirenden Schmelzmitteln, wie beim Nachweis des Schwefels angegeben wurde, und prüft die Lösung mit Ammoniummolybdat.

Auch auf folgende Weise lässt sich Phosphor in vielen organischen Substanzen erkennen. Man verkohlt die Substanz im geschlossenen Porcellan- oder Platintiegel, pulverisirt die Kohle und vermengt dieselbe gut mit etwa ihrem halben Volumen Magnesiumpulver. Das Gemenge bringt man auf den Boden einer dünnwandigen, zur Spitze ausgezogenen Probirröhre und erhitzt ziemlich stark. Damit die sich ausdehnende Luft das leichte Kohlenpulver nicht herausschleudert, klopft man bei Beginn des Erhitzens an die Zange, wodurch dieser Uebelstand vermieden wird. Nachdem noch Verbrennungsgase entwichen sind, bemerkt man im Dunkeln ein Phosphoresciren im oberen Theile der Glasröhre, und an der Wand derselben scheidet sich etwas gelber oder rother Phosphor ab. Bricht man die Spitze der Röhre ab, lässt etwas Wasser durch die kleine Oeffnung eintreten und erhitzt ein wenig, so entwickelt sich aus dem gebildeten Phosphormagnesium Phosphorwasserstoff, der an seinem Geruche zu erkennen ist. Auch zersetzt sich dieses Gas zum Theil in der Röhre, so dass man im Dunkeln ein Leuchten wahrnimmt [1]).

Nachweis von Chlor, Brom, Jod. Der gewöhnliche Nachweis der Halogene mittelst Silberlösung ist nur bei wenigen organischen Substanzen, wie den halogenwasserstoffsauren organischen Basen und Säurechloriden (Acetylchlorid u. s. w.) möglich. Die meisten organischen Substanzen müssen vorher zerstört werden, was entweder durch Schmelzen mit Soda und Salpeter oder durch Erhitzen mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat im zugeschmolzenen Glasrohr geschehen kann. Diese Methoden gelten für alle organische Substanzen.

Eine einfache Prüfung auf Halogen wird nach F. Beilstein [2]) in der Weise ausgeführt, dass man etwas pulverförmiges Kupferoxyd in

---

[1]) Schönn, Zeitschr. f. anal. Chem 8, 55 (1869). — [2]) Ebenda 12, 95 (1873).

das Oehr eines Platindrahtes bringt, glüht, mit Wasser befeuchtet und wieder glüht. Hierbei darf die Flamme des Bunsenbrenners nicht gefärbt werden. Je nachdem die Substanz flüssig oder fest ist, befeuchtet man das Kupferoxyd mit derselben oder bringt etwas davon auf das Kupferoxyd und hält letzteres nahe an den unteren und inneren Rand der Flamme eines mässig geöffneten Bunsenbrenners. Zunächst verbrennt der Kohlenstoff, gleich darauf aber tritt die dem Halogenkupfer eigene Flammenfärbung auf: intensiv grün bei Chlor, blau ins Grüne ziehend bei Brom und blau ins Purpurrothe ziehend bei Jod. Die Reaction gelingt bei allen, sowohl leicht- als schwerflüchtigen Substanzen. Giebt das Kupferoxyd schon allein eine Flammenfärbung, was bei mehrfacher Benutzung infolge Bildung von schwerflüchtigen Oxychloriden eintreten kann, so befeuchtet man dasselbe mit Alkohol und glüht es zuerst in der leuchtenden und dann in der Oxydationsflamme durch.

Ein nicht minder einfaches Verfahren rührt von E. Erlenmeyer[1]) her. Ist die Substanz flüssig, so bringt man einige Tropfen in ein Glaskügelchen, wie man sie zur Elementaranalyse flüssiger Körper benutzt (siehe diese), schiebt dasselbe, den offenen Schnabel nach unten gerichtet, in ein Probirrohr und erhitzt dessen Boden zum schwachen Glühen. Alsdann erwärmt man das Probirrohr an der Stelle, an welcher das Kügelchen liegt, wodurch die Flüssigkeit ausgetrieben wird. Die Substanz zersetzt sich an dem glühenden Boden des Glasrohres, und ein Jodgehalt giebt sich oft schon durch die Farbe der Dämpfe, immer mit Hülfe von feuchtem Stärkekleisterpapier zu erkennen.

Taucht man nach Zersetzung der organischen Substanz die Mündung des Probirrohres unter schwach ammoniakalisches Wasser, welches sich in einer anderen Probirröhre befindet, so wird die gebildete Chlor-, Brom- oder Jodwasserstoffsäure absorbirt und lässt sich mit Silbernitrat u. s. w. auf gewöhnliche Art nachweisen. Ist die organische Substanz fest, so streut man etwas davon auf den glühenden Boden eines Probirrohres und verfährt im übrigen wie angegeben.

C. W. Marsh[2]) benutzt zum Nachweis von Chlor, Brom, Jod und Schwefel reines Zinkpulver. Man bringt die Substanz in ein etwa 12 cm langes gewöhnliches Probirrohr, mischt sie durch Schütteln mit etwa dem gleichen Volumen Zinkpulver und erhitzt, jedoch nicht bis zum Zusammenschmelzen des Zinks, weil sonst die Zinkhalogenverbindung vom Zink eingeschlossen oder auch verflüchtigt werden kann. Die Halogenverbindungen lassen sich durch Wasser ausziehen, Schwefelzink giebt sich beim Auflösen in Säuren durch Schwefelwasserstoffentwicklung zu erkennen.

Flüssigkeiten werden so in das Rohr gegossen, dass sie die Wände benetzen; beim Einschütten des Zinkpulvers bleibt dann immer auch ein Theil des letzteren am oberen Ende des Rohres haften, so dass die

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 137 (1865). — [2]) Ebenda 28, 714 (1889).

bei der Zersetzung gebildeten Halogenwasserstoffsäuren darauf einwirken können. Entstehen beim Erhitzen brennbare Dämpfe, so entzündet man dieselben und erhitzt das horizontal gehaltene Rohr; es dringt dann ein Theil der Verbrennungsgase in das Rohr und wirkt dort auf das Zink.

Ist eine Substanz in Alkohol löslich, so lässt man etwas von der Lösung von Filtrirpapier aufsaugen, zündet an und lässt die Flamme in ein innen mit Wasser benetztes grosses Becherglas hineinschlagen. Spült man danach mit Wasser aus, so giebt Silbernitrat in der Lösung die Halogenreaction. Eine andere Methode zum Nachweis der Halogene siehe bei der quantitativen Bestimmung derselben weiter unten.

Zum Nachweis von Metallen muss die organische Substanz immer zerstört werden, eine Regel, welche schon aus der qualitativen anorganischen Analyse bekannt ist. Nicht flüchtige Metalle bleiben beim einfachen Glühen im Rückstande; zum Nachweis flüchtiger Metalle (Quecksilber, Arsen) muss die Oxydation mit Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre bewirkt werden.

Quantitative Elementaranalyse.

Kohlenstoff und Wasserstoff werden immer in ein und derselben Operation durch Verbrennung zu Kohlendioxyd und Wasser und durch Wägen dieser Verbindungen bestimmt, gleichgültig, ob die organische Substanz in der einfachsten Weise, also nur aus Kohlenstoff und Wasserstoff zusammengesetzt ist, oder ob sie ausserdem Sauerstoff, Stickstoff, Schwefel u. s. w. enthält. Die Operationen erleiden durch Anwesenheit oder Abwesenheit von Sauerstoff keine Veränderung, dagegen müssen Vorsichtsmaassregeln getroffen werden im Falle der Anwesenheit von Stickstoff, Schwefel u. s. w., damit die aus diesen Elementen gebildeten flüchtigen Verbindungen das Gewicht der zum Wägen des Kohlendioxyds und des Wassers bestimmten Absorptionsapparate nicht erhöhen. Stickstoff, Schwefel, Halogene und Phosphor werden meist in besonderen Mengen Substanz bestimmt.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in Verbindungen, welche nur diese Elemente oder daneben auch Sauerstoff enthalten. Auf die Beschreibung der Verbrennungsmethode in der Form, wie sie von Liebig eingeführt und von Bunsen modificirt worden ist, und wie sie sich in allen älteren Büchern vorfindet, soll hier nicht näher eingegangen werden. Nach dieser Methode wurde die Substanz mit Kupferoxyd gemischt und im einseitig geschlossenen Rohre zum Glühen erhitzt, wobei der Kohlenstoff und Wasserstoff auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds verbrennen. Damit eine vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs stattfinde, empfahl Liebig, die abgewogene Substanz im Porcellanmörser innig mit dem vorher ausgeglühten, noch warmen Kupferoxyd zu mischen und so in die Röhre

zu bringen, dass sie sich zwischen zwei Schichten von Kupferoxyd befindet. Da bei dieser Operation das Kupferoxyd wieder Feuchtigkeit aus der Atmosphäre anziehen kann, so war ein nachträgliches Erwärmen der Röhre in heissem Sande, Auspumpen der feuchten Luft und Ersatz derselben durch trockene Luft nöthig.

Bunsen machte diese Operation dadurch unnöthig, dass er das ausgeglühte Kupferoxyd in einem verschlossenen Kolben abkühlen lässt, aus diesem einen Theil in die Röhre einfüllt, die Substanz aus dem Wägeröhrchen direct in die Röhre schüttet, wieder Kupferoxyd hinzugiebt und die Mischung mit Hülfe eines korkzieherförmig gewundenen Drahtes bewirkt. Der Rest der Röhre wird wieder mit Kupferoxyd angefüllt. Soll die Verbrennung nur durch den Sauerstoff des Kupferoxyds stattfinden, so muss dieses mit der Substanz und ihren Zersetzungsproducten in innigster Berührung sein, eine Bedingung, die bei nicht pulverisirbaren Substanzen nicht erfüllt werden kann. Sind die Zersetzungsproducte nur gasförmiger Natur, so ist diese innige Berührung von Anfang, wenn gut gemischt wurde, bis zum Ende der Verbrennung vorhanden. Scheidet sich aber bei der Zersetzung, wie dies bei vielen Substanzen der Fall ist, eine grössere Menge von Kohle im stark aufgeblähten Zustande ab, so kommt dieselbe nicht in genügende Berührung mit dem Kupferoxyd und bleibt zum Theil unverbrannt. Solche schwer verbrennliche Substanzen können unter Anwendung von Bleichromat anstatt des Kupferoxyds verbrannt werden, weil dieses Verbrennungsmittel bei genügend gesteigerter Temperatur schmilzt und somit die Kohle einhüllt und durch seinen Sauerstoff verbrennt. Die Anwendung des Bleichromats ist indess mit Uebelständen verknüpft, unter welchen die zur Abspaltung des Sauerstoffs nothwendige hohe Temperatur sowie die Zerstörung der Verbrennungsröhren durch das schmelzende Salz am meisten dazu beigetragen haben, anderen Methoden den Weg zu bahnen.

Die am meisten benutze Methode besteht in der Verbrennung mit Kupferoxyd unter Mitwirkung von gasförmigem Sauerstoff. Die Ausführung kann auf zweierlei Weise geschehen. Erstens: die Substanz befindet sich in einem Schiffchen, nicht mit Kupferoxyd gemischt, hinter[1]) einer langen Kupferoxydschicht in einer beiderseitig offenen Verbrennungsröhre, und der Sauerstoff wird vom Beginn der Verbrennung bis zum Ende hindurchgeleitet; diese Arbeitsweise wird als Verbrennung im offenen Rohre bezeichnet. Zweitens: die Substanz befindet sich, mit dem Kupferoxyd gemischt, in einer am hinteren Ende geschlossenen Röhre, die Verbrennung erfolgt zunächst nur auf Kosten des Sauerstoffs des Kupferoxyds und wird erst

[1]) Bei der Beschreibung der Apparate wird unter „vorn", in Uebereinstimmung mit dem Begriff Vorlage, immer die den gewogenen Absorptionsapparaten zugekehrte Seite verstanden.

am Ende, nachdem man die die Röhre verschliessende Glasspitze abgebrochen hat, durch Ueberleiten von gasförmigem Sauerstoff vervollständigt. Diese Operation bezeichnet man als **Verbrennung im geschlossenen Rohre.** Sie unterscheidet sich von der Liebig'schen Methode nur durch die Anwendung des gasförmigen Sauerstoffs.

a) Verbrennung im offenen Rohre.

Das Verbrennungsrohr ist aus schwer schmelzbarem Glase, 12 bis 15 mm weit und 80 bis 90 cm lang. Die Länge richtet sich übrigens nach dem Verbrennungsofen, welcher 70 bis 80 cm Länge haben muss, derart, dass das Rohr etwa 10 cm länger ist als der Ofen. Das Rohr wird von vorn nach hinten in folgender Weise gefüllt. Auf einen leeren Raum von 5 bis 6 cm Länge (*a b*) folgt ein Stopfen aus Kupferdrahtnetz. Derselbe wird hergestellt, indem man um einen Kupferdraht einen 5 bis 6 cm breiten Streifen von Kupferdrahtnetz fest aufwickelt, bis die Rolle so dick ist, dass sie in der Röhre genügend fest anschliesst, um die aufzuschüttende Kupferoxydschicht zu tragen,

Fig. 115.

ohne sich zu verschieben. Der Kupferdraht ist an beiden Enden zum Oehre umgebogen, damit man den Stopfen mit Hülfe eines hakenförmig umgebogenen Drahtes aus dem Rohre herausziehen kann. Es folgt dann bis *c* eine 30 bis 45 cm lange Schicht von gekörntem Kupferoxyd (siehe S. 739), welche durch einen ähnlichen Drahtnetzstopfen begrenzt ist. Dahinter bleibt ein Raum von etwa 10 cm Länge frei für das später einzuschiebende Platinschiffchen und hierauf folgt eine Kupferdrahtnetzrolle von 10 bis 15 cm Länge (*d e*), welche aber nur so fest in der Röhre anschliesst, dass sie bequem eingeschoben werden kann. Diese Drahtnetzrolle, welche vor der Operation oxydirt wird, bildet eine leicht zu entfernende Schicht Kupferoxyd und ist auch bei anderen Methoden (im geschlossenen Rohre siehe weiter unten) durch eine Schicht körnigen Kupferoxyds ersetzt. Nachdem man das Ende *a* mit einem Kork- oder Kautschukstopfen, durch welchen ein Stückchen Glasrohr gesteckt ist, das Ende *f* mit einem Stopfen, der mit einem Glashahn versehen ist, verschlossen hat, legt man das Rohr in den Gasofen und verbindet das linke Ende mit dem Wasch- und Trockenapparat (siehe S. 741).

Die erste Operation besteht nun im Ausglühen des Kupferoxyds und in der Oxydation der drei Drahtnetzstopfen.

Man leitet einen langsamen Strom Sauerstoff durch die Röhre und erhitzt dieselbe, bis das Kupferoxyd dunkel rothglühend wird, wobei

Wasser, welches sich am rechten Ende condensirt, durch Erwärmen mit einer Flamme oder einer glühenden Ofenkachel ausgetrieben wird. Sobald die Drahtrollen vollständig oxydirt sind und ein glimmender Holzspan, den man vor das Ende *a* hält, das Austreten von reinem Sauerstoff anzeigt, ersetzt man den Stopfen bei *a* durch einen mit einer nicht gewogenen Chlorcalciumröhre versehenen Stopfen, löscht die Flammen unter der linken Hälfte des Rohres bis *c* und etwas weiter, unterbricht den Sauerstoffstrom und schliesst den Hahn bei *f*.

Die übrigen Flammen unter dem Kupferoxyd bleiben angezündet, um das Kupferoxyd im Glühen zu erhalten.

Während der linke Theil der Röhre sich abkühlt, wägt man das Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat, wobei man die dieselben verschliessenden Kautschukkappen abnimmt. Letztere werden aber nach dem Wägen wieder aufgesetzt. Dann wird die Substanz, 0,2 bis 0,6 g, je nachdem dieselbe wenig oder viel Sauerstoff enthält, in einem Wägegläschen eingeschlossen, abgewogen. (Betreffs flüssiger Substanzen siehe Bemerkungen S. 739.)

Sobald nun der Theil *fc* des Rohres so weit erkaltet ist, dass man ihn mit der Hand berühren kann, entfernt man den Stopfen bei *f*, zieht die Drahtnetzrolle heraus, bringt das Schiffchen in die Röhre, die Rolle wieder an ihre Stelle und setzt den Stopfen mit dem geschlossenen Hahn wieder ein, worauf die Verbindung mit dem Trockenapparat wieder hergestellt wird. Nachdem man das nichtgewogene Chlorcalciumrohr entfernt hat, verbindet man das gewogene Chlorcalciumrohr und den Kaliapparat durch einen Kautschukstopfen (siehe Bemerkungen) direct mit dem Verbrennungsrohr und erkennt am Niveau der Kalilauge, ob der Apparat schliesst.

Man öffnet jetzt den Hahn bei *f* nur so weit, dass nicht mehr als drei Blasen pro Secunde durch den Kaliapparat streichen, und bringt zunächst die Kupferoxydrolle *de* wieder zum schwachen Rothglühen.

Diese Reihenfolge in der Erhitzung der verschiedenen Theile des Verbrennungsrohres wird bei allen Verbrennungsanalysen eingehalten. Zuerst muss der vordere Theil des Rohres glühend sein, damit die gasförmigen Zersetzungsproducte der später zu erhitzenden Substanz mit der ganzen Menge des glühenden Oxydationsmittels in Berührung kommen; alsdann wird das hintere Ende der Röhre zum Glühen gebracht, damit sich dort keine Zersetzungsproducte condensiren können. Dann erst schreitet man mit dem Erhitzen von links nach rechts zur Zersetzung der Substanz weiter und zwar so langsam, dass die Gasentwicklung höchstens drei bis vier Blasen pro Secunde beträgt.

Wenn die ganze Röhre dunkel rothglühend geworden ist, ist die Verbrennung beendet, was man auch meistens daran erkennt, dass das Schiffchen leer geworden ist oder bei gewissen Substanzen nur noch einen mineralischen Rückstand enthält. Man lässt den Sauerstoffstrom noch einige Zeit durchstreichen, um allen Wasserdampf und alles

Kohlendioxyd in die Absorptionsapparate überzuführen, und um gleichzeitig das bei der Verbrennung entstandene metallische Kupfer wieder zu oxydiren und auf diese Weise die Röhre wieder für eine neue Verbrennung vorzubereiten. Schliesslich dreht man die Flammen aus und verdrängt den Sauerstoff durch einen Luftstrom, damit in den Absorptionsapparaten wie bei der Tarirung wieder Luft enthalten ist. Dieselben werden jetzt abgenommen und mit den Kautschukkappen verschlossen 15 bis 20 Minuten im Wagenzimmer stehen gelassen, bevor man sie nach Abnahme der Kautschukkappen auf die Wage bringt (vergl. Bd. I, S. 532). Der Kaliapparat würde infolge des Durchleitens von Sauerstoff und Luft etwas Wasser verlieren, wenn er nicht am Ende mit einem mit Aetzkalistückchen gefüllten Röhrchen versehen wäre.

Bezeichnet h die Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres und c die des Kaliapparates, so ergiebt sich aus den Proportionen

$$\underset{17,88}{H_2O} : \underset{2}{H_2} = h : x \text{ und } \underset{43,67}{CO_2} : \underset{11,94}{C} = c : x',\ x = \frac{2}{17,88} h \text{ g Wasserstoff und}$$

$$x' = \frac{11,91}{43,67} c \text{ g Kohlenstoff}$$

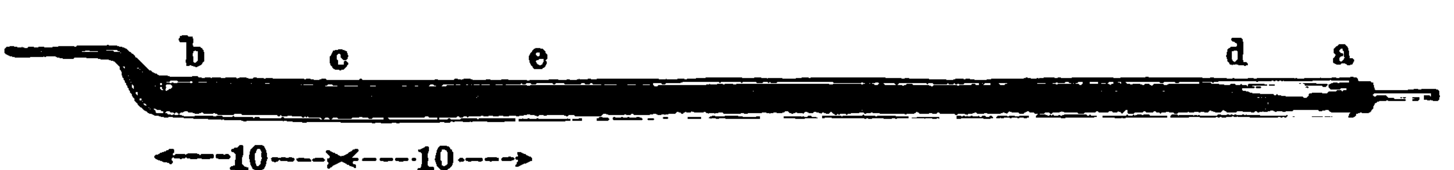
und hieraus der Procentgehalt der Substanz an Wasserstoff und Kohlenstoff.

Die Methode der Verbrennung im offenen Rohre gestattet, wie leicht ersichtlich, nach beendigter Operation sofort eine neue Analyse in demselben Rohre vorzunehmen, falls letzteres noch gebrauchsfähig geblieben ist. Auch lässt sich ein eventuell im Schiffchen gebliebener mineralischer Rückstand zu weiteren Untersuchungen verwenden.

b) Verbrennung im geschlossenen Rohre.

Die Verbrennungsröhre unterscheidet sich von der in Fig. 115 dadurch, dass sie an einem Ende zu einer bajonettförmigen, geschlossenen Spitze ausgezogen ist (Fig. 116). Das Kupferoxyd wird nicht in der zur Analyse dienenden Röhre ausgeglüht, sondern in einem

Fig. 116.

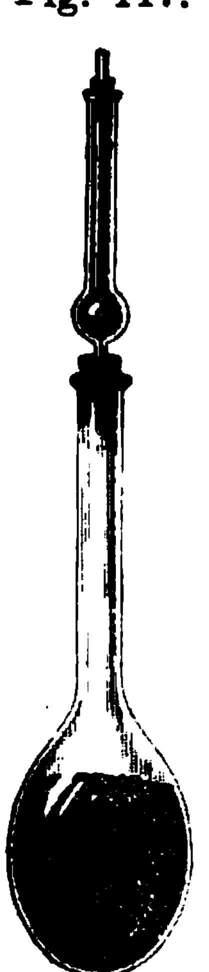


Kupfertiegel, in welchem man es unter Umrühren mittelst eines eisernen Drahtes bis zur dunkeln Rothgluth erhitzt (vergl. auch S. 738). Man lässt etwas erkalten und bringt es mit Hülfe eines kupfernen Trichters in einen durch Erhitzen vorher gut ausgetrockneten birnförmigen Glaskolben (Fig. 117, a. f. S.), verschliesst mit einer Chlorcalciumröhre und lässt erkalten. Um das Verbrennungsrohr vollständig auszutrocknen, erhitzt man es am einfachsten im Gasofen und saugt nach Abbrechen

der Spitze einen durch den Reinigungsapparat geleiteten Luftstrom hindurch, wonach man die Spitze wieder zuschmelzt, bei *a* mit einem Chlorcalciumrohre verschliesst und erkalten lässt.

Man schüttet nun in die Verbrennungsröhre, indem man dieselbe in den Hals des birnförmigen Kolbens einführt, eine etwa 10 cm lange Schicht Kupferoxyd *b c*. Die Substanz wird alsdann entweder aus einem Wägeröhrchen eingeschüttet oder in einem Porcellan-, Platin- oder Glasschiffchen eingeführt (betreffs flüssiger Substanzen siehe Bemerkungen S. 739), wonach der übrig bleibende Raum *e d* der Röhre wieder wie vorhin mit Kupferoxyd (vergl. Bemerkungen S. 739) gefüllt wird, so dass am Ende ein etwa 5 cm langer leerer Raum, *d a*, bleibt. Das Mischen der Substanz mit dem Kupferoxyd kann mittelst des S. 734 erwähnten Drahtes bewirkt werden, ehe man die lange Kupferoxydschicht einfüllt. Befürchtet man ein Anziehen von Feuchtigkeit während dieser Operation, so verfährt man in der Weise, dass man nach dem Einbringen der Substanz die lange Kupferoxydschicht einfüllt und die Röhre mit dem (nicht gewogenen) Chlorcalciumrohr verschliesst und nun durch Drehen, Schütteln und Aufstossen der horizontal gehaltenen Röhre das Mischen bewerkstelligt. Nachdem man durch schwaches Aufklopfen der Röhre einen kleinen Kanal über der Beschickung gebildet hat, legt man die Röhre in den Verbrennungsofen, fügt die inzwischen gewogenen Absorptionsapparate für Wasser und Kohlendioxyd an und erhitzt die Kupferoxydschicht *d e*, von *d* anfangend rückwärts schreitend nicht ganz bis *e*, zur dunkeln Rothgluth. Alsdann bringt man die Schicht *b c*, von *b* aus beginnend, ebenfalls zum Glühen und bewirkt schliesslich die Zersetzung der Substanz (vergl. S. 736) mit der Vorsicht, dass die Gasentwicklung nicht zu stark wird. Treten keine Gasblasen mehr in den Kaliapparat ein, so löscht man einige Flammen am linken Ende des Ofens, damit die Spitze *f* sich abkühlen kann, wobei die Kalilauge in die grosse Kugel zurücksteigt. Alsdann bricht man die Spitze ab, verbindet schnell mit dem Wasch- und Trockenapparat und leitet unter fortwährendem Erhitzen langsam Sauerstoff durch den Apparat, bis das Gas am Ausgang des Kaliapparates austritt, wonach die Flammen gelöscht werden. Nachdem noch der Sauerstoff durch Luft verdrängt worden ist, nimmt man die Absorptionsapparate ab und verfährt, wie S. 737 angegeben wurde.

Fig. 117.



Durch das Glühen im Sauerstoff ist auch das reducirte Kupfer wieder oxydirt worden, so dass man das Kupferoxyd wieder zu einer folgenden Analyse benutzen kann. Man braucht zu diesem Zweck nur nach Abnahme der Absorptionsapparate das Rohr mit einer Chlorcalciumröhre zu verschliessen und die Spitze wieder zuzuschmelzen. Ueberhaupt kann das S. 737 beschriebene Ausglühen des Kupferoxyds,

anstatt im Kupfertiegel, auf diese Weise in einer gebrauchten Bajonettröhre bewirkt werden.

Bemerkungen.

Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen zieht man es oft vor, die Substanz anstatt mit körnigem, mit gepulvertem Kupferoxyd zu mischen. Das gepulverte Kupferoxyd glüht man ebenso wie das gekörnte in einem Kupfertiegel aus und bewahrt es in einem birnförmigen Glaskolben gesondert auf (S. 738). Man schüttet dann nach Einbringen der Substanz zunächst etwa 50 g des ausgeglühten Oxydpulvers in die Röhre und vermengt es mit Hülfe des Korkzieherdrahtes mit der Substanz, wonach das grobkörnige Kupferoxyd, wie S. 738 angegeben, aufgefüllt wird. Nimmt man die Mischung der Substanz mit dem Oxydpulver in der Reibschale vor, wodurch natürlich eine vollkommenere Mischung erzielt wird, so zieht das Kupferoxyd so viel Feuchtigkeit an, dass die Wasserstoffbestimmung ungenau würde. Man kann daher bei dieser Operation nur den Kohlenstoff bestimmen und muss den Wasserstoff in einer neuen Verbrennung ohne Mischen an der Luft ermitteln. Die Schwerverbrennlichkeit einer Substanz ist meistens nur dem Kohlenstoff, weniger dem Wasserstoff eigen. Die letzteren Bemerkungen gelten auch für den Fall, dass man schwer verbrennliche Substanzen mit Kupferoxydpulver im Schiffchen mischt und nach dem Verfahren a, S. 735 verbrennt.

Flüssige, schwer flüchtige Substanzen wägt man in einem an einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und legt dieses so in das Schiffchen (S. 736), dass die Mündung nach vorn gerichtet ist, oder man lässt das Röhrchen, die Mündung nach oben, in das Rohr fallen (S. 738). Flüssige, leicht flüchtige Substanzen schliesst man in ein dünnes, gewogenes Glaskügelchen mit langem Capillarrohr ein, indem man letzteres in die Flüssigkeit eintaucht, die Luft durch Erwärmen der Kugel zum Theil austreibt und erkalten lässt. Nachdem eine genügende Menge Flüssigkeit in die Kugel aufgesogen worden, kehrt man die Kugel um, treibt durch Erwärmen die noch in der Capillare befindliche Flüssigkeit aus und schmelzt die Spitze zu, wonach man das Ganze wägt (vergl. Hempel's Metallverschluss weiter unten). Dann wird die Spitze mit der Feile angeritzt, abgebrochen und sammt dem Kügelchen so in das Schiffchen gelegt (S. 736), dass der Schnabel nach vorn gerichtet ist, oder man lässt das Kügelchen sammt der abgebrochenen Spitze in derselben Lage in das Rohr gleiten (S. 738). Auf alle Fälle muss vermieden werden, dass ein Theil Flüssigkeit wieder in die Capillare eintritt, weil dieser Theil beim Erwärmen der Kugel durch die eingeschlossene Luft heraus geschleudert und dadurch die regelmässige Verbrennung der Substanz gestört würde.

E. Lippmann und F. Fleissner[1]) benutzen anstatt des gewöhn-

[1]) Monatshefte f. Chem. 7, 9 (1886).

lichen Kupferoxyds Kupferoxydasbest, den man auf folgende Weise erhält. Man trägt in eine Kupferlösung Zinkstaub ein, bis die Flüssigkeit farblos geworden ist, und löst das überschüssige Zink durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Das schwammige Kupfer wird nach dem Trocknen im Mörser zerrieben und bildet dann ein sehr feines Pulver, von welchem man 20 bis 30 g nach vorhergehendem Trocknen über Schwefelsäure mit der nöthigen Menge Seidenasbest in einem Präparatenglase schüttelt. Die Oxydation des Kupfers bewirkt man im Verbrennungsrohre selbst, indem man über die schwach glühende Kupferasbestschicht einen langsamen trocknen Luftstrom, und schliesslich zur Vollendung der Oxydation Sauerstoff leitet. Das so erhaltene Kupferoxyd bildet wegen seiner grossen Oberfläche ein sehr wirksames Oxydationsmittel.

Ob die Absorptionsapparate (Chlorcalciumrohr und Kaliapparat) mit einem Korkstopfen oder mit einem Kautschukstopfen an das Verbrennungsrohr anzuschliessen sind, darüber sind die Meinungen von jeher getheilt gewesen. Benutzt man einen Kork, so muss derselbe bei 120° ausgetrocknet werden, weil ein lufttrockner Kork beim Erwärmen Feuchtigkeit abgeben, somit die Wassermenge vermehren würde. Anderseits kann aber ein scharfgetrockneter Kork Wasser aufnehmen, wodurch zu wenig Wasser gefunden würde. Obwohl nun ein Kautschukstopfen etwas Feuchtigkeit anzieht, so ist die Gefahr für die Wasserbestimmung bei Anwendung eines guten Kautschuks doch geringer, und demgemäss ist, wie auch Dennstedt bestätigt, der von Sonnenschein zuerst empfohlene Kautschukstopfen vorzuziehen. (S. auch bei Dennstedt's Methode.)

Der Wasch- und Trockenapparat, welcher dazu dient, den Sauerstoff- und Luftstrom von Wasserdampf und Kohlendioxyd zu reinigen, hat sowohl bezüglich der Reihenfolge der Reagentien, als der Form und Grösse der Gefässe die mannigfaltigsten Wandlungen erfahren. Es ist darauf aufmerksam gemacht worden, u. A. von H. Schiff[1]) und von M. Dennstedt[2]), dass man in der Vorsicht häufig zu weit gegangen ist, indem man die Apparate immer vergrössert und vermehrt hat, ohne zu bedenken, dass die ganze Menge des bei der Verbrennung gebildeten Wassers doch nur durch ein ziemlich kurzes Chlorcalciumrohr zurückgehalten wird.

Es mag hier an den in dieser Beziehung wohl vollkommensten Reinigungsapparat erinnert werden, welchen Dumas und Stas[3]) bei der Verbrennung des Diamanten im Sauerstoffstrome behufs Feststellung des Atomgewichtes des Kohlenstoffs benutzten. Sie leiteten den Sauerstoff aus einem Gasometer, in welchem er sich über Kalkmilch befand, durch Verdrängen mittelst Kalkwasser zuerst durch eine 1 m lange und

---

[1]) Chem.-Ztg. 18, 1904 (1894). — [2]) Die Entwicklung der organ. Elementaranalyse 106 (1899). — [3]) Compt. rend. 11, 991 (1840); Ann. d. Chem. 38, 141 (1841).

3 cm weite Röhre, welche mit Kalilauge getränkte Bimssteinstücke enthielt. Die Trocknung erfolgte dann durch Stückchen von festem Aetzkali, weiterhin durch mit Schwefelsäure befeuchtete Glasstücke und endlich durch eine einige Centimeter lange Röhre, welche mit gekochter Schwefelsäure getränkte Bimssteinstückchen enthielt. Auf diese Weise gereinigt, konnte ein rascher Gasstrom 15 Stunden lang durch den Apparat geleitet werden, ohne dass die zur Absorption von Kohlendioxyd und Wasser bestimmten Röhren eine Gewichtsänderung erfuhren.

Was die Reihenfolge der Reagentien betrifft, so gilt heute als Regel, dass, wenn das Wasser, wie meistens, in Chlorcalcium aufgefangen und gewogen wird, auch der letzte Reinigungsapparat, aus welchem das Gas in die Verbrennungsröhre eintritt, mit Chlorcalcium gefüllt ist (vergl. S. 85). Einige Autoren leiten das Gas nun nach einander durch Kalilauge, Natronkalk, Chlorcalcium, andere durch Kalilauge, festes Aetzkali, Chlorcalcium, wieder andere durch concentrirte Schwefelsäure, Natronkalk und Chlorcalcium oder durch Kalilauge, Schwefelsäure und Chlorcalcium. Es werden gewöhnlich zwei ganz gleiche Apparate angewandt, der eine für Sauerstoff, der andere für Luft. Oft auch sind die beiden Apparate so mit einander verbunden, dass das letzte Chlorcalciumrohr gemeinschaftlich für beide Gase ist; bei allen Apparaten

Fig. 118.

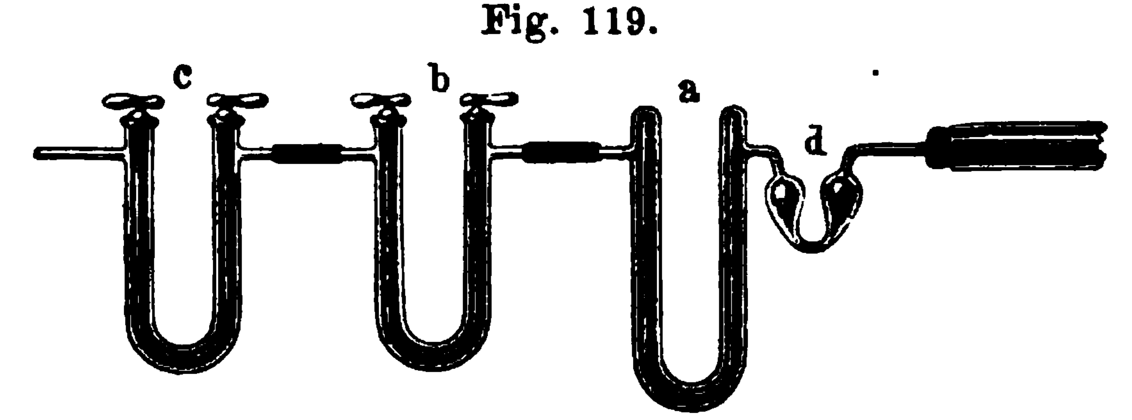
vereinigen sich jedoch die Ausgangsröhren der beiden Hälften zu einem gemeinschaftlichen, die Verbindung mit dem Verbrennungsrohre vermittelnden Glasrohre, wie in Fig. 118, welches häufig mit Glashahn versehen ist. Compendiöse Reinigungsapparate, deren Glastheile indess

eigens für dieselben angefertigt sind, findet man in der Veröffentlichung von H. Schiff, sowie auf S. 105 und 106 der citirten Schrift von Dennstedt abgebildet und beschrieben; der in Fig. 118 dargestellte Apparat lässt sich aus den in jedem Laboratorium vorhandenen Glastheilen zusammensetzen. (S. auch Dennstedt's Methode.)

Zur Absorption des bei der Verbrennung gebildeten Wassers wird immer Chlorcalcium benutzt; jedoch wird das früher gebräuchliche gerade Chlorcalciumrohr jetzt meist durch ein U-förmiges ersetzt. Die Kalilauge zur Absorption des Kohlendioxyds, und damit der Liebig'sche oder Geissler'sche Kugelapparat, wird mehr und mehr durch Natronkalk in U-Röhren verdrängt, welche Verbindung schon längst bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen fast ausschliesslich benutzt wird (vergl. Bd. I, S. 529 ff.). Weil man nun bei Anwendung von nur trockenen Absorptionsmitteln keinen Maassstab mehr besitzt, um die Geschwindigkeit des Gasstromes zu beurtheilen, so hat schon W. Hempel (siehe weiter unten) das Chlorcalciumrohr mit einer angeschmolzenen kleinen U-Röhre versehen, in welcher sich einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure befinden.

J. Bredt und W. Posth[1]) empfehlen einen ähnlichen, in Fig. 119 dargestellten Absorptionsapparat. An das Chlorcalciumrohr *a*, dessen beide Schenkel zugeschmolzen sind, ist der kleine Apparat *d* angeschmolzen; das Rohr *b* ist ganz mit Natronkalk, das Rohr *c* ist zu $^3/_4$ mit Natronkalk, in der oberen Hälfte des linken Schenkels mit Chlorcalcium gefüllt. Vor der Wägung bringt man einen Tropfen Wasser in das Rohr *d*, welcher den Gang der Verbrennung anzeigt und welcher sich während der Operation durch condensirtes Wasser etwas vergrössert, aber immer bequem in den birnförmigen Erweiterungen des Rohres

Fig. 119.



spielen kann. Nach der Wägung wird das Wasser wieder ausgegossen und der Apparat luftdicht verschlossen. Der Natronkalk in *b* wird nach jeder, mindestens nach jeder zweiten Verbrennung erneuert.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in stickstoffhaltigen Substanzen.

Stickstoffhaltige organische Substanzen geben beim Verbrennen nach den beschriebenen Methoden (S. 735 und 737) einen Theil

[1]) Ann. d. Chem. 285, 385 (1895); Chem.-Ztg. 26, 831 (1902).

ihres Stickstoffs als solchen ab, während ein anderer Theil in Form von Stickstoffoxyd frei wird, welches mit der im Apparate vorhandenen Luft Stickstofftrioxyd oder Stickstofftetroxyd bildet. Diese Verbindungen werden vom Wasser des Chlorcalciumrohres in Salpetersäure umgewandelt, welche aus dem Chlorcalcium Chlorwasserstoff frei machen kann, so dass sowohl die Wasserstoff- wie die Kohlenstoffbestimmung falsch wird. Um dies zu verhindern, bringt man in das vordere Ende des Verbrennungsrohres eine Rolle aus blankem Kupferdrahtnetz und erhält dieselbe während der ganzen Operation im hellen Glühen. Stark glühendes Kupfer hat nämlich die Eigenschaft, alle Oxyde des Stickstoffs derart zu zersetzen, dass es sich mit dem Sauerstoff derselben verbindet, während der Stickstoff als solcher abgeschieden wird. Letzterer geht dann unabsorbirt durch das Chlorcalcium und die Kalilauge hindurch. Die Drahtnetzrolle, welche etwa 10 cm lang und so dick ist, dass sie die ganze Weite der Verbrennungsröhre ausfüllt, wird in der S. 735 beschriebenen Weise hergestellt und zunächst ausgeglüht, um etwa anhaftende organische Substanzen zu zerstören. Das hierbei oxydirte Kupfer wird wieder zu metallischem Kupfer reducirt, wenn man die noch glühende Rolle in ein Reagensrohr fallen lässt, in welchem sich 1 bis 2 ccm Methylalkohol befinden[1]). Das Trocknen der Rolle geschieht entweder auf die Weise, dass man sie einige Male schnell durch eine Flamme zieht, wonach man sie noch heiss in das Verbrennungsrohr bringt, oder indem man dieselbe in einem trocknen Probirröhrchen im Luftbade auf etwa 180° erhitzt; in allen Fällen muss die Rolle noch warm in das Verbrennungsrohr eingeschoben werden, um keine Feuchtigkeit mit einzuführen.

Die Füllung des Verbrennungsrohres und die Operation der Verbrennung im offenen Rohre (S. 735) erleiden folgende Abänderungen, von denen natürlich die wichtigste die ist, dass die Verbrennung zunächst ohne Durchleiten von Sauerstoff ausgeführt wird, um das metallische Kupfer nicht zu oxydiren. Man lässt den Raum für die metallische Drahtnetzspirale frei und füllt das Rohr im übrigen, wie S. 735 angegeben wurde, unter Weglassung der Kupferoxydrolle *b*. Nachdem das Kupferoxyd ausgeglüht worden ist, stellt man den Sauerstoffstrom ab, bringt die metallische Drahtnetzrolle in das vordere Ende bei *a*, führt nach dem Erkalten des linken Theiles der Röhre das Schiffchen mit der Substanz, sowie die Rolle *d e* ein, fügt die Absorptionsapparate an und erhitzt zuerst wieder die Drahtnetzrolle *d e* und alsdann die metallische Rolle am vorderen Ende zur Rothgluth. Dann erst erhitzt man die Stelle, an welcher sich das Schiffchen befindet (S. 736). Wenn

[1]) Durch Wasserstoff reducirtes Kupfer enthält Kupferwasserstoff, aus welchem sich beim stärkeren Erhitzen wieder Wasserstoff entwickelt. Ausserdem zerlegt das wasserstoffhaltige Kupfer in der Glühhitze Kohlendioxyd unter Bildung von Kohlenoxyd. Hempel lässt das mit Wasserstoff reducirte Kupfer in einer Stickstoffatmosphäre erkalten (s. weiter unten).

die Röhre gleichmässig dunkel rothglühend ist und keine Gasblasen mehr in die Kalilauge eintreten, löscht man die Flammen unter der metallischen Kupferrolle, damit dieselbe erkaltet und nicht unnöthigerweise Sauerstoff absorbirt, welchen man jetzt durch Oeffnen des Hahnes am Reinigungsapparate in langsamem Strome durchleitet, bis Sauerstoff aus dem Kaliapparat austritt; dann dreht man die Flammen aus, verdrängt den Sauerstoff durch Luft und verfährt, wie S. 737 angegeben.

In ganz ähnlicher Weise führt man die Verbrennung stickstoffhaltiger Substanzen im geschlossenen Rohre nach S. 737 ff. aus. Hierbei wird die ganze Beschickung der Röhre, also auch das Einbringen der metallischen Kupferrolle in einer Operation vorgenommen. Man erhitzt letztere erst, nachdem die Kupferoxydschicht zu $^3/_4$ ihrer Länge zum Glühen gebracht worden ist.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in halogenhaltigen Substanzen.

Werden chlorhaltige organische Substanzen mit Kupferoxyd allein verbrannt, so bildet sich Kupferchlorür, welches in die Vorlagen übergeführt werden kann; wird die Verbrennung unter Durchleiten von Sauerstoff bewirkt, so zersetzt sich das Kupferchlorür in Kupferoxyd und freies Chlor, und letzteres wird von der Kalilauge aufgenommen. Die zur Zersetzung der Stickstoffoxyde benutzte metallische Kupferrolle, welcher man im vorliegenden Falle eine grössere Länge giebt, hält das freie Chlor zurück, wenn man das vordere Ende aus dem Ofen herausragen lässt, damit es nicht rothglühend wird. Sicherer ist es, vor die metallische Kupferrolle noch eine etwa 5 cm lange Schicht von metallischem Silber zu legen [1]). Als solche benutzt man entweder ein zusammengerolltes Silberblech oder Silberdrahtnetz oder auch feinen Tressendraht und erhitzt das Silber nicht bis zur Rothgluth. Auf diese Weise werden Chlor, Brom und Jod zurückgehalten. Das Silber bedarf erst nach wiederholtem Gebrauch einer Reduction im Wasserstoff. Die metallische Kupferrolle ist bei Anwendung einer Silberschicht dennoch nicht überflüssig, wenn neben Halogen auch Stickstoff zugegen ist; denn wenn auch nach W. Stein und E. Calberla [2]) das Stickoxyd durch glühendes Silber vollständig zersetzt wird, was Andere bestreiten (vergl. Dennstedt, loc. cit. S. 84), so ist doch die Anwendung der hellroth glühenden Silberschicht zur Absorption der Halogene nicht geeignet.

Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in schwefelhaltigen Substanzen.

Aus schwefelhaltigen organischen Substanzen bildet sich beim Verbrennen mit Kupferoxyd Schwefeldioxyd, welches vom Wasser im Chlor-

[1]) K. Kraut, Zeitschr. f. anal. Chem. 2, 242 (1863). — [2]) Ebenda 8, 83 (1869).

calciumrohre aufgenommen wird und zum Theil auch bis in den Kaliapparat gelangen kann. Man verbrennt solche Substanzen nach Carius mit Bleichromat, wodurch das Schwefeldioxyd zu Trioxyd oxydirt wird, welches in Form von Bleisulfat in der Röhre zurückbleibt. Das vorher geschmolzene Bleichromat wird zum Theil als grobkörniges, zum Theil als feines Pulver angewandt, welches man jedes für sich vor dem Gebrauch in eisernen Tiegeln unter Umrühren bis zum Braunwerden erhitzt. Danach lässt man das Chromat im bedeckten Tiegel oder in dem birnförmigen Glaskolben (S. 738) nur so weit erkalten, dass die Substanz, ohne Zersetzung zu erleiden, damit gemischt werden kann.

Die Verbrennung wird im geschlossenen Rohre (Fig. 116) nach der S. 737 beschriebenen Methode ausgeführt. Man füllt in die Röhre zunächst eine Schicht körnigen, darauf eine kurze Schicht des pulverförmigen Bleichromats in noch warmem Zustande, weil dasselbe sehr hygroskopisch ist, bringt die Substanz hinzu und wieder gepulvertes Bleichromat, worauf gemischt wird, und füllt den Rest der Röhre mit dem grobkörnigen Chromat. Bei sehr schwer verbrennlichen Substanzen giebt man zu dem Bleichromatpulver eine kleine Menge von frisch geschmolzenem, im Exsiccator erkaltetem Kaliumdichromat. Die Operation wird im allgemeinen geleitet wie die S. 738 beschriebene. Man sorgt dafür, dass das Bleichromat, namentlich das im vorderen Theile der Röhre befindliche grobe Pulver nicht zum Schmelzen kommt. Wenn aber keine Gasblasen mehr in die Kalilauge eintreten, erhitzt man das mit der Substanz gemischte Pulver bis zum Schmelzen. Man beendet die Operation mit dem Durchleiten von Luft; eine Anwendung von Sauerstoffgas hat hier keinen Zweck.

Das Bleichromat wurde früher auch zur Analyse schwer verbrennlicher, nicht schwefelhaltiger organischer Substanzen benutzt. Diese werden aber jetzt bequemer durch die S. 735 und 737 beschriebenen Methoden verbrannt. Dass man es zur Kohlenstoffbestimmung im Siliciumcarbid anwendet, wurde S. 625 angeführt. Es findet ferner Verwendung zur Bestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in organischen Substanzen, welche Alkalien oder alkalische Erden enthalten, weil es die bei der Verbrennung gebildeten Carbonate in der Schmelzhitze zersetzt, so dass sämmtliches Kohlendioxyd ausgetrieben wird. Beim Verbrennen mit Kupferoxyd müsste man die im Schiffchen zurückbleibenden Carbonate nachträglich auf Kohlendioxyd untersuchen, dessen Menge zu der im Kaliapparate gefundenen zu addiren wäre. Man sucht indess das Bleichromat aus verschiedenen Gründen immer mehr aus der organischen Elementaranalyse zu verdrängen. Nach H. Ritthausen soll Bleichromat manchmal Spuren organischer Substanzen enthalten, welche selbst bei starkem Glühen im Tiegel nicht, wohl aber bei der Schmelztemperatur im Rohre vollständig verbrannt werden und somit die Ursache für fehlerhafte Kohlenstoffbestimmung bilden. Er empfiehlt daher das Präparat vor dem Gebrauch im Sauerstoffstrom auszuglühen.

N. Ljubawin giebt an, dass geschmolzenes Bleichromat Kohlendioxyd zurückhält und später bei der Verbrennung wieder abgiebt. Anderseits soll die Anwendung von Bleichromat nach P. Schützenberger auch die Wasserstoffbestimmung beeinflussen können, insofern, als es beim Glühen in einem porösen Tiegel Wasserdampf absorbirt. Hierzu kommt noch der Uebelstand, dass Bleichromat seinen Sauerstoff nur bei sehr hoher Temperatur abgiebt und beim Schmelzen die Röhren zerstört. Dennstedt (loc. cit. S. 71) ist ebenfalls der Meinung, dass es an der Zeit ist, dieses Verbrennungsmittel, welches früher mangels besserer Methoden gute Dienste geleistet hat, gänzlich zu verlassen.

Nachdem im Vorhergehenden Methoden beschrieben worden sind, welche zur elementaranalytischen Untersuchung solcher Substanzen dienen, welche nur aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, sowie die Modificationen der Methoden, welche nöthig sind, wenn die Substanzen auch Stickstoff, Halogene oder Schwefel enthalten, haben die nachfolgenden Methoden den Zweck, Stickstoff, Halogene und Schwefel selbst zu bestimmen. Dies geschieht meistens in einer besonderen Operation.

Bestimmung des Stickstoffs in organischen Substanzen.

Auf alle stickstoffhaltigen organischen Substanzen anwendbar ist die von Dumas herrührende Methode, welche darauf beruht, die Substanz mit Kupferoxyd zu verbrennen, durch eine vorgelegte Rolle von metallischem Kupferdrahtnetz die Oxyde des Stickstoffs zu zersetzen (vergl. S. 743) und letzteres Gas als solches aufzufangen und zu messen[1]).

Selbstredend ist hierbei die Hauptsache, die Luft vollständig aus dem Apparate zu entfernen, was gewöhnlich durch Verdrängung mittelst Kohlendioxyd geschieht. Der Kohlendioxydstrom kann erzeugt werden entweder durch Glühen eines leicht zersetzbaren Carbonates, welches man an das hintere, geschlossene Ende des Verbrennungsrohres gebracht hat (Bestimmung im geschlossenen Rohre), oder durch Glühen eines solchen Carbonates in einer besonderen Glasröhre, welche mit dem hinteren, offenen Ende des Verbrennungsrohres in Verbindung steht, oder endlich durch Einleiten von auf nassem Wege erzeugtem Kohlendioxyd. Die beiden letzteren Verfahren setzen also die Anwendung eines offenen Verbrennungsrohres voraus.

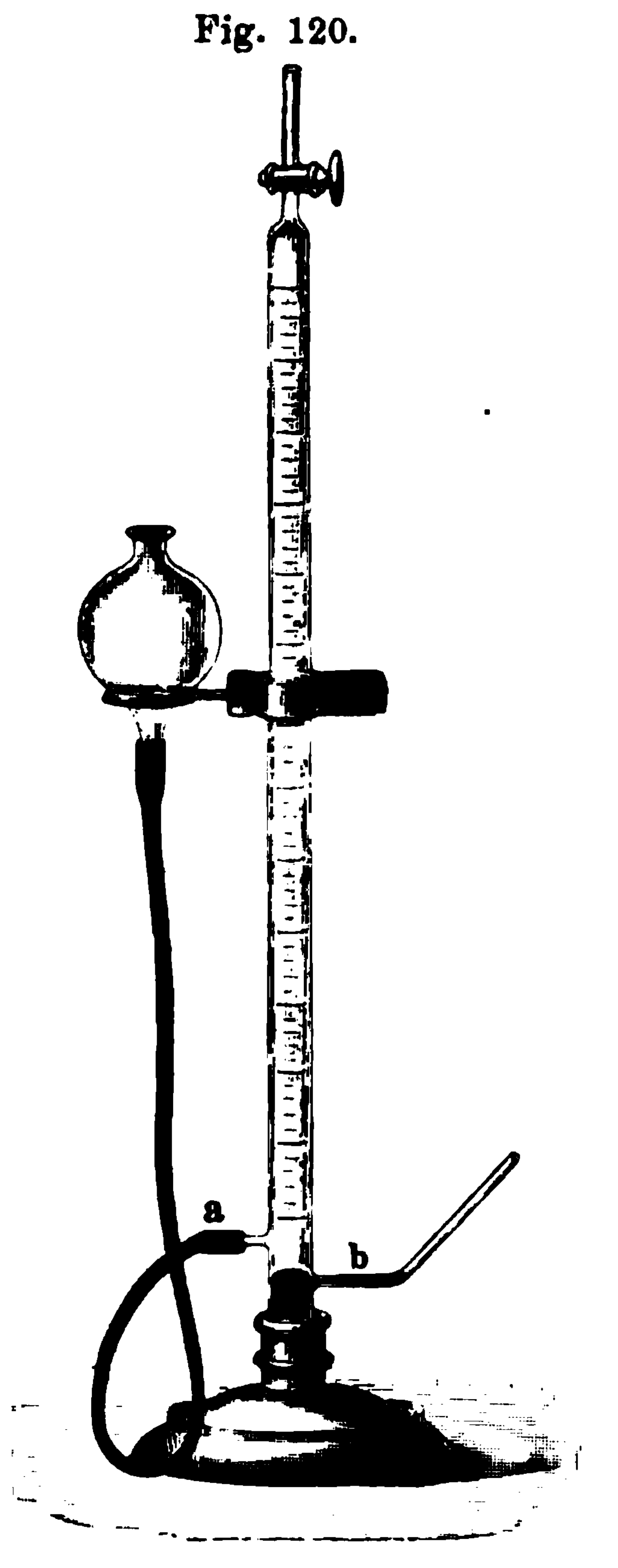
a) Gasvolumetrische Stickstoffbestimmung im geschlossenen Rohr. Man bringt in das hintere, rund zugeschmolzene Ende eines 70 bis 80 cm langen Verbrennungsrohres eine 10 bis 15 cm lange Schicht von erbsengrossen Magnesitstückchen, hierauf einen aus-

[1]) Die ersten Versuche, den Stickstoff allein aufzusammeln und zu messen, wurden von Liebig angestellt (vergl. Dennstedt, loc. cit. S. 33).

geglühten lockeren Asbestpfropfen und dann eine 10 cm lange Schicht von grobkörnigem Kupferoxyd. Hierauf folgt die Substanz (je nach dem Stickstoffgehalt 0,3 bis 0,6 g oder mehr) mit oder ohne Schiffchen (S. 746) und dann pulverförmiges Kupferoxyd, welches mit der Substanz mittelst des Kupferdrahtes (S. 734) gemischt wird. Nachdem noch eine etwa 40 cm lange Schicht von grobem Kupferoxyd eingefüllt worden, bildet die metallische Kupferrolle (S. 743) den Schluss. Das Kupferoxyd muss auch hier, wie S. 737 angegeben, vorher ausgeglüht werden, ohne dass jedoch die zur Abhaltung der Luftfeuchtigkeit angeführten Vorsichtsmaassregeln nöthig sind.

Die Aufsammlung des Stickstoffs war bei der ursprünglichen Methode von Dumas und auch bei der Abänderung derselben durch M. Simpson eine umständliche Operation, weil grosse Mengen Quecksilber dabei gehandhabt werden mussten und Umfüllung des Gases nöthig war. Die Methode wurde erst bequem seit der Einführung der zu diesem Zweck besonders construirten Azotometer. In diesen Apparaten wird das Gas direct über Kalilauge aufgefangen, und die Construction der meisten derselben stimmt darin überein, dass das Gas sich in einem Messrohr befindet und mit Hülfe eines Niveaurohres oder eines Niveaugefässes unter den atmosphärischen Druck gestellt werden kann, ähnlich wie bei der Hempel-schen Bürette. Da die Kalilauge grosse Mengen Kohlendioxyd zu absorbiren hat, sowohl vor der Verbrennung, um die Luft aus der Röhre auszutreiben, als nach der Verbrennung, um den Stickstoff vollständig in die Messröhre überzutreiben, so muss Vorkehrung getroffen werden, dass die Lauge nicht infolge starker Gasabsorption in das Rohr zurücktritt, was gewöhnlich durch einen Quecksilberverschluss, manchmal auch durch ein Kautschukventil erreicht wird. Die späteren Constructionen, von welchen jede Vorzüge vor den älteren beansprucht, haben dennoch letztere nicht ganz verdrängt, weshalb hier nur die gebräuchlichsten Apparate kurz aufgeführt werden.

Fig. 120.



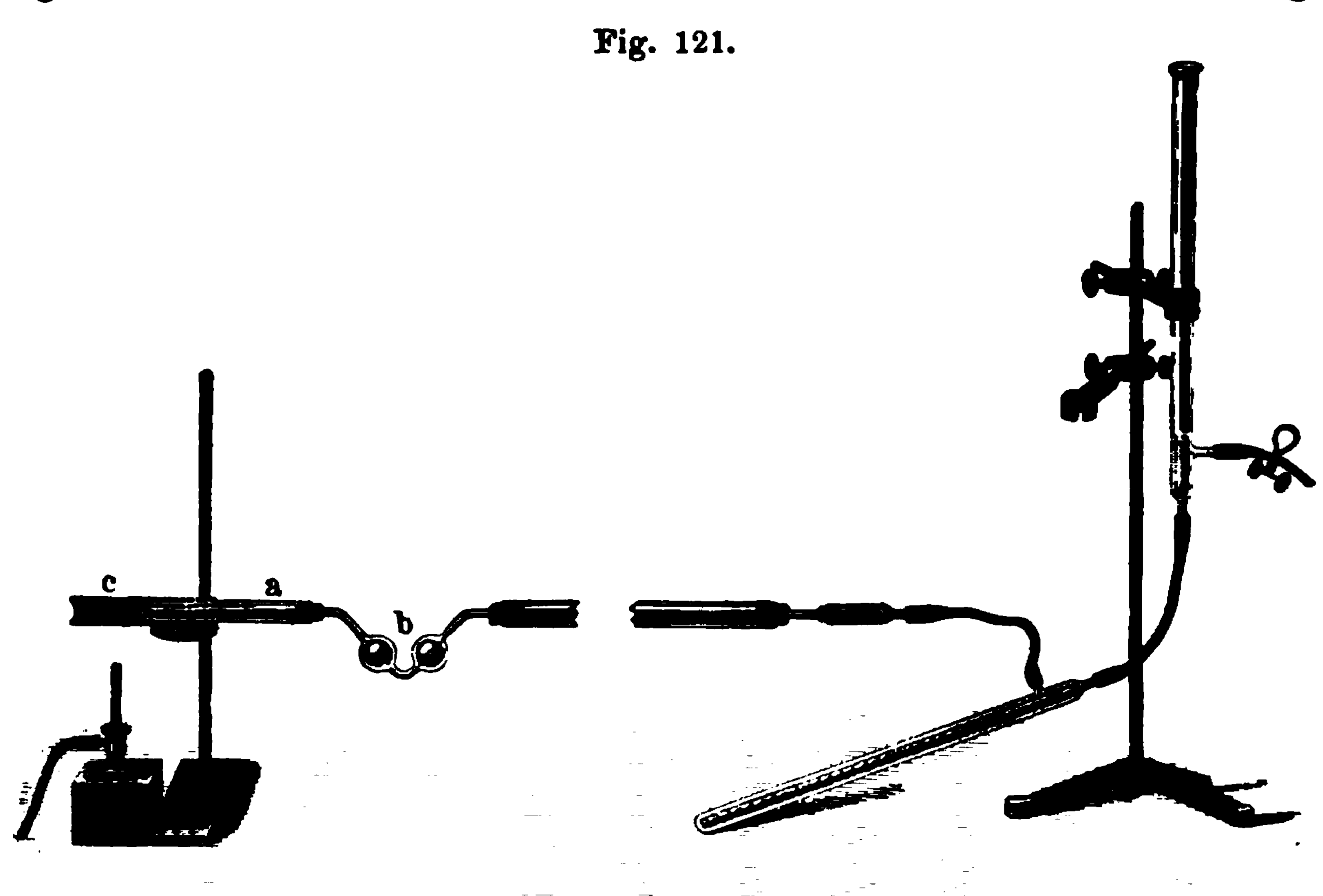
Das Azotometer von H. Schiff[1]) besteht aus einer Messröhre,

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 7, 430 (1868); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 885 (1880).

welche mit dem Niveaugefäss durch einen Gummischlauch verbunden ist. Etwa 20 mm tiefer als das Ansatzrohr *a* ist das Gaszuleitungsrohr *b* angeschmolzen, durch welches so viel Quecksilber eingefüllt wird, dass dasselbe 1 bis 2 mm oberhalb der Einmündungsstelle von *b* steht. Die Messröhre ist oben durch einen Glashahn verschlossen. Während man die Messröhre bei geöffnetem Glashahn durch Heben des Niveaugefässes mit Kalilauge vom spec. Gew. 1,5 füllt, ist *b* mit einem Stopfen verschlossen, welcher entfernt wird, nachdem man den Glashahn geschlossen und das Niveaugefäss tief gestellt hat. Um den Gummischlauch gegen die starke Kalilauge widerstandsfähiger zu machen, empfiehlt Schiff denselben innen mit Paraffin zu überziehen.

K. Zulkowsky's Apparat[1]) (Fig. 121) besitzt keinen Glashahn. Glashähne in Berührung mit Kalilauge werden bekanntlich leicht undicht oder setzen sich fest. Das oben zugeschmolzene Messrohr ist mit dem Niveaurohr durch einen kurzen Gummischlauch verbunden. Zwei angeschmolzene kurze Rohrstückchen dienen einerseits zur Verbindung

Fig. 121.



mit dem Verbrennungsrohre, anderseits zum Ablassen der Kalilauge. Der Abschluss gegen das Verbrennungsrohr wird entweder durch ein zwischengeschaltetes kleines, etwas Quecksilber enthaltendes U-Rohr, oder durch ein Kautschukventil (S. 553) bewirkt.

Nachdem der Apparat mit dem Verbrennungsrohre verbunden worden ist, bringt man das Messrohr in eine geneigte Lage wie in Fig. 121 und füllt mit Kalilauge bis über den Quetschhahnverschluss. Das bei Beginn der Erhitzung entwickelte Kohlendioxyd treibt die

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 224 (1878); 20, 257 (1881).

Luft aus. Wenn schliesslich die Gasblasen vollständig absorbirt werden, richtet man die Messröhre auf und erkennt nun, ob wirklich alle Luft ausgetrieben ist. Sollte sich noch eine kleine Gasblase ansammeln, so müsste man die Messröhre nochmals abwärts neigen, um die Luft aufsteigen zu lassen.

E. Ludwig[1]) hat den Apparat in der Weise abgeändert, dass Messrohr und Niveaurohr nicht durch einen Gummischlauch verbunden sind, sondern ein U-Rohr aus einem Stück bilden. Das Messrohr muss in diesem Falle oben mit einem Glashahn versehen sein, über welchem noch ein Glasbecher angeschmolzen ist. Den Sicherheitsabschluss gegen das Verbrennungsrohr bildet ein Kautschukventil.

Der Apparat von H. Schwarz[2]) besteht, wie Fig. 122 zeigt, ebenfalls der Hauptsache nach aus einem U-Rohre. Die zwischen dem Gasleitungsrohre C und dem Messrohre befindliche Erweiterung a enthält etwas Quecksilber. Der lange Gummischlauch verbindet den Apparat unter Zwischenschaltung einer (nicht gezeichneten) V-Röhre, welche zur Aufnahme des bei der Verbrennung gebildeten Wassers bestimmt ist, mit dem Verbrennungsrohr.

Fig. 122.

Ch. E. Groves' Azotometer[3]) hat mit dem Apparat von Schiff die Einrichtung gemeinsam, dass die mit Glashahn versehene Messröhre unten mittelst eines langen Gummischlauches mit einem Niveaugefäss verbunden ist. Die beiden Apparate gestatten deshalb durch Tiefstellung des Niveaugefässes die Verbrennung unter bedeutend vermindertem Druck auszuführen. Der Unterschied der beiden Apparate liegt hauptsächlich darin, dass der von Groves aus einer gewöhnlichen umgekehrten Glashahnbürette hergestellt werden kann, indem man in der Mündung derselben mittelst Gummiring ein T-Rohr aus Glas befestigt, dessen einer Schenkel mit dem Gummischlauch des Niveaugefässes verbunden ist, während der andere unter Zwischenschaltung eines Quecksilberverschlusses zum Verbrennungsrohre führt.

W. Städel[4]) benutzt zum Auffangen des Gases ein nicht kalibrirtes Glasrohr anstatt der Messröhre. Dasselbe steht, ähnlich wie der Schiff'sche Apparat, unten einerseits mit einem Niveaugefäss, anderseits mit

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 883 (1880). — [2]) Ebenda 13, 771 (1880). — [3]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 13, 1341 (1880). — [4]) Zeitschr. f. anal. Chem. 19, 453 (1880).

dem Verbrennungsrohre in Verbindung. Um den Stickstoff aus dem Sammelrohr in ein Messrohr überzuführen, befestigt man über dem Glashahn des Sammelrohres mittelst eines Stopfens eine kleine tubulirte Glasschale, welche, mit Wasser gefüllt, als pneumatische Wanne dient, stülpt eine gewöhnliche, mit Wasser gefüllte Messröhre (Eudiometer) darin um und treibt den Stickstoff durch Heben des Niveaugefässes durch den Glashahn in die Messröhre.

Eine solche Umfüllung führt auch L. Gattermann[1]) unter Benutzung des Schiff'schen Apparates selbst aus, welcher in diesem Falle nicht kalibrirt zu sein braucht. Dieser Autor schaltet an den Glashahn des Schiff'schen Apparates eine gewöhnliche Gasleitungsröhre, deren Mündung in einem weiten Glascylinder unter Wasser taucht. Nachdem man das mit Wasser gefüllte Eudiometerrohr mittelst einer Stativklemme über der Mündung des Gasleitungsrohres befestigt hat, drückt man den Stickstoff durch Heben des Niveaugefässes in das Eudiometer über.

Der Grund für diese Umfüllung wird weiter unten angegeben werden.

Die Verbrennung unter Benutzung irgend eines der angeführten Azotometer gestaltet sich nun, wie folgt. Man erhitzt das hintere Ende des Verbrennungsrohres so, dass etwa die Hälfte des Magnesits Kohlendioxyd abgiebt, durch welches die Luft aus der Röhre ausgetrieben wird. Beide Gase treten in das mit etwa 50 procentiger Kalilauge gefüllte Mess- bezw. Sammelrohr des Azotometers ein, und man erkennt die vollständige Entfernung der Luft daran, dass die Gasblasen schliesslich von der Lauge ganz absorbirt werden. Alsdann treibt man die angesammelte Luft durch Heben der Lauge aus der Messröhre aus (vergl. auch S. 749). Das Erhitzen des Magnesits muss jedenfalls so lange fortgesetzt werden, bis sich in dem nun vollständig mit Lauge gefüllten Messrohre keine Luftblasen mehr ansammeln. Man erkennt dies noch deutlicher, wenn man den Druck im Messrohre vermindert, wodurch kleine Luftblasen ein grösseres Volumen einnehmen. Diese Druckverminderung bewirkt man bei Apparaten mit beweglichem Niveaugefäss durch Senken desselben, bei unbeweglichem Niveaurohre durch Ablassen von Lauge aus demselben.

Ist alle Luft ausgetrieben, so dreht man die Flammen unter dem Magnesit ab, erhitzt die metallische Kupferrolle und danach etwa $^3/_4$ der langen grobkörnigen Kupferoxydschicht zur dunkeln Rothgluth. Alsdann erhitzt man das Kupferoxyd hinter der Substanz zum Glühen und schreitet mit dem Erhitzen nach vorne zu fort, so dass eine regelmässige, nicht zu rasche Stickstoffentwicklung eintritt, bis die ganze Röhre gleichmässig dunkel rothglühend ist. Während der ganzen Operation stellt man das Niveau der Lauge im Niveaugefässe durch Ablassen

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 57 (1885).

oder durch Senken des Niveaugefässes möglichst tief, um den Druck im Verbrennungsrohr zu vermindern.

Wenn keine Gasblasen mehr ins Azotometer eintreten, so erhitzt man die noch unzersetzt gebliebene Schicht Magnesit, um den Stickstoff aus der Röhre durch Kohlendioxyd auszutreiben, und die Operation ist beendet, wenn das Gasvolumen im Azotometer constant bleibt, wonach man den das Azotometer mit dem Verbrennungsrohr verbindenden Schlauch mit einem Quetschhahn absperrt und den Apparat abnimmt.

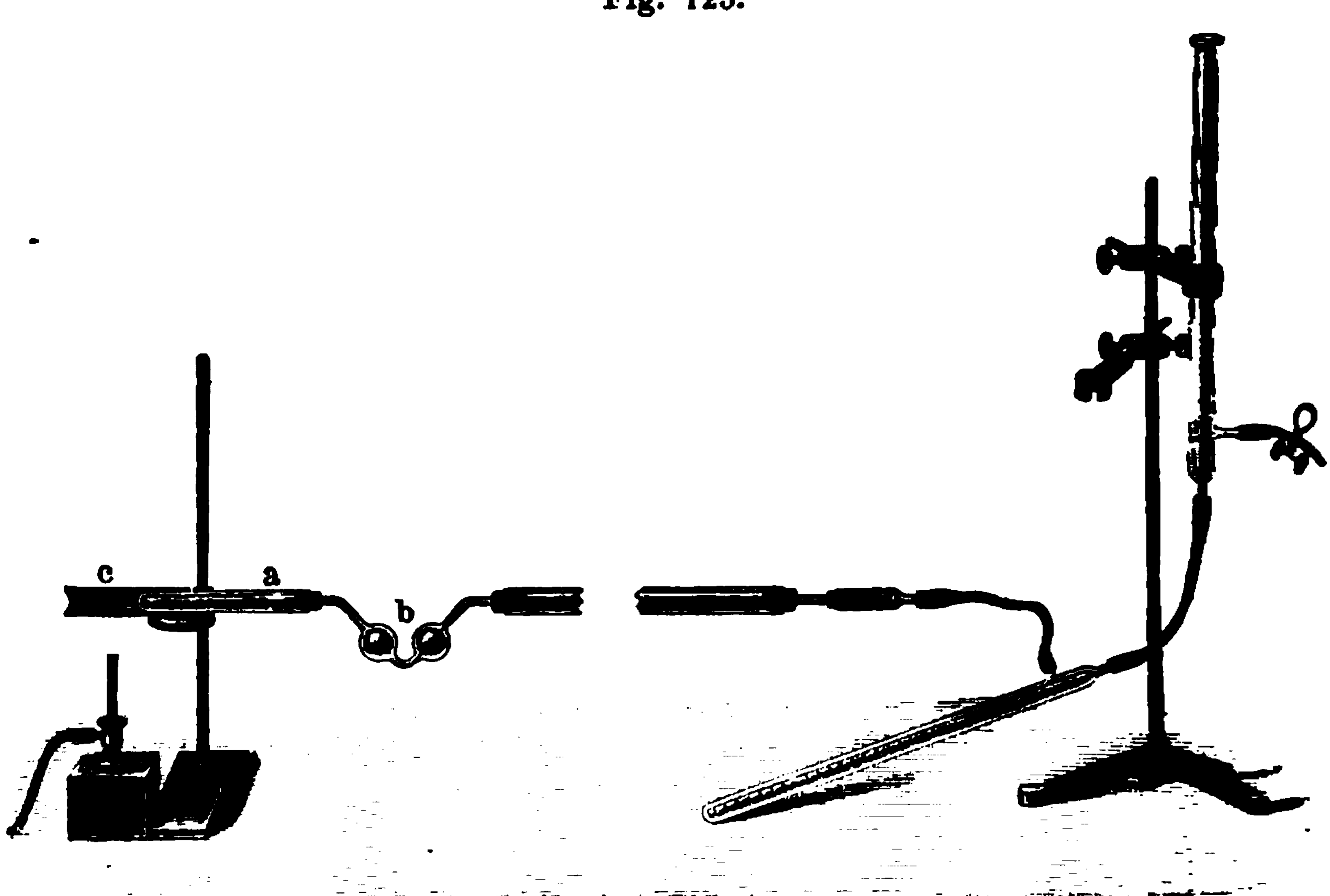
Die Einstellung des Stickstoffvolumens auf den atmosphärischen Druck mit Hülfe des Niveaurohres, sowie die Reductionsrechnung auf 0° und 760 mm unter Beobachtung des Barometerstandes und der Zimmertemperatur geschieht genau so wie bei den sonstigen Gasmessungen. Es ist nur zu beachten, dass, während z. B. bei den Hempel'schen Methoden das Gas aus der Absorptionspipette in das mit Wasser gefüllte Messrohr der Gasbürette übergeführt wird, das Gas, wenigstens bei einigen Apparaten, beim Ablesen sich über concentrirter Kalilauge befindet, welche eine andere Tension hat als der gesättigte Wasserdampf. Während nun einige Autoren sich damit begnügen, die Gase über der concentrirten Kalilauge als trocken zu betrachten, führen andere die von A. Wüllner[1]) bestimmte Tension der Kalilauge für f in die Formel S. 137 ein. Wieder andere führen dagegen den Stickstoff aus dem Kalirohre in eine mit Wasser gefüllte Messröhre über, wie oben beschrieben wurde, und in diesem Falle bedeutet f, wie gewöhnlich, die Tension des gesättigten Wasserdampfes bei der beobachteten Temperatur. Man kann endlich auch den über Kalilauge befindlichen Stickstoff dadurch mit Wasserdampf sättigen, dass man durch den Glashahn des Azotometers einige Cubikcentimeter Wasser langsam in das Messrohr einfliessen lässt; hierdurch benetzen sich die Glaswände mit Wasser, und an der Oberfläche der Lauge bildet sich eine Schicht von Wasser oder ganz verdünnter Lauge, so dass das Gas während der Zeit, in welcher man es zur Temperaturausgleichung stehen lässt, sich mit Wasserdampf sättigt.

b) Stickstoffbestimmung im offenen Rohre. Der Vortheil der Verbrennung im offenen Rohre besteht, wie S. 737 bemerkt wurde, darin, dass man das Rohr nach beendeter Operation gleich wieder zu einer neuen benutzen kann, nachdem man event. das Kupferoxyd im Luft- oder Sauerstoffstrom wieder oxydirt und die vordere Kupferrolle durch Methylalkohol wieder reducirt hat. Man begrenzt in diesem Falle das grobe Kupferoxyd wie in Fig. 115 S. 735 durch kurze Stopfen aus oxydirtem Kupferdrahtnetz und legt die metallische Kupferrolle vor. Am hinteren Ende muss das Kupferoxyd durch eine lange, oxydirte Kupferrolle wie in Fig. 115 ersetzt werden, damit man das Kupferschiffchen, welches die mit feinem Kupferoxyd gemischte Substanz ent-

[1]) Pogg. Ann. 103, 529 (1858) und 110, 564 (1860).

hält, einschieben und herausziehen kann. Zur Entwicklung von Kohlendioxyd benutzt man gewöhnlich Natriumhydrocarbonat, mit welchem man ein 18 bis 20 cm langes, an einem Ende geschlossenes Stück Verbrennungsrohr *a* anfüllt (Fig. 123), welches unter Einschaltung eines Condensationsrohres *b* für das gebildete Wasser mit dem Verbrennungsrohr verbunden wird. Die Verbindungen werden entweder durch Korkstopfen

Fig. 123.



oder besser durch kurze Stücke Gummischlauch bewirkt, welche man über die Enden des Zwischenrohres zieht und in die weiteren Röhren fest eindreht. Damit der Kautschuk nicht verbrennt, muss im Kohlendioxydrohre ein Raum von etwa 25 mm, am hinteren Ende des Verbrennungsrohres ein solcher von 8 bis 10 cm frei bleiben. Um die Zersetzung des Hydrocarbonats, welche zur Hälfte vor und zur anderen Hälfte nach der Verbrennung stattfindet, besser als durch die directe Flamme reguliren zu können, umgiebt man das Kohlendioxydrohr mit einem Mantel von Kupferblech oder Drahtnetz *c*, welchen man bei der ersten Erhitzung nur bis auf die Hälfte, bei der zweiten ganz auf das Rohr schiebt.

Schwer verbrennliche Substanzen werden besser im geschlossenen Rohre verbrannt, weil in einem solchen die Substanz besser mit dem feinen Kupferoxyd gemischt werden kann.

Bemerkungen. Die Methode von Dumas wurde früher die absolute Stickstoffbestimmung genannt, weil andere Methoden in Gebrauch waren, nach welchen man durch Verbrennen einer ungewogenen Menge Substanz zunächst das Gesammtvolumen von entwickeltem

Kohlendioxyd und Stickstoff und darauf, nach Absorption des Kohlendioxyds durch Kalilauge, das übrig bleibende Volumen Stickstoff ermittelte. Man erhielt so das Verhältniss zwischen Kohlendioxyd und Stickstoff und folglich die relativen Mengen von Kohlenstoff und Stickstoff in der Substanz. Zur Berechnung der absoluten Menge von Stickstoff diente die aus der gesondert ausgeführten Kohlenstoffbestimmung erhaltene Menge Kohlenstoff. Diese Methoden, welche deshalb die relative Stickstoffbestimmung hiessen, sind nicht mehr gebräuchlich. Die Dumas'sche Stickstoffbestimmung ist wegen ihrer allgemeinen Anwendbarkeit und wegen der Zuverlässigkeit ihrer Resultate die eigentliche wissenschaftliche Methode, welche zur Controle aller anderen Methoden nach wie vor dient. Eine kritische Prüfung der Methode hat U. Kreusler[1]) veröffentlicht.

Will man, wie S. 746 erwähnt, das Kohlendioxyd auf nassem Wege erzeugen, so ist darauf zu achten, dass dasselbe vollständig luftfrei erhalten wird.

Bekanntlich ist dieses bei Anwendung von Marmor nur schwierig zu erreichen (vergl. S. 489). Man wendet in diesem Falle besser eine Lösung von Kaliumcarbonat und Schwefelsäure an. Als Apparat benutzt man nach J. Thiele[2]) eine dreihalsige Woulf'sche Flasche, auf deren Boden sich eine dünne Schicht Quecksilber befindet, auf welche Schwefelsäure (1 : 1) gegossen wird. Der eine Tubus trägt einen Hahntrichter mit langem Rohre, dessen Ende in das Quecksilber eintaucht; der zweite Tubus trägt ein bis nur unter den Stopfen reichendes Sicherheitsrohr, dessen Kugel etwas Quecksilber enthält, und der dritte ist mit einem Glashahn versehen. Mit diesem Apparat lässt sich der nöthige Druck und ein regelmässiger luftfreier Kohlendioxydstrom leicht erzeugen. Die concentrirte Kaliumcarbonatlösung braucht nicht ausgekocht zu werden. Benutzt man das flüssige Kohlendioxyd der Bomben, so muss man sich überzeugen, ob das Gas von Kalilauge vollständig absorbirt wird. Das Einleiten von Kohlendioxyd, welches auf diese Art erzeugt wird, hat seinen Vortheil, wenn es sich um Verbrennung von sehr flüchtigen Substanzen handelt. Man kann alsdann das Verbrennungsrohr, ehe das Schiffchen mit der Substanz (S. 743) eingeführt wird, von Luft befreien, während bei dem anderen Verfahren, bei welchem sich die Substanz schon im Rohre befindet, wenn die Luft ausgetrieben wird, leicht etwas Substanz verflüchtigt werden kann (vergl. Hempel's Metallverschluss S. 783). F. Blanc[3]) hat hierzu einen besonderen Entwicklungsapparat construirt.

Nach V. Meyer und O. Stadler kann die Stickstoffbestimmung in schwefelhaltigen Substanzen dadurch fehlerhaft werden, dass die gebildete schweflige Säure unter Einwirkung der glühenden Kupfer-

---

[1]) Landw. Vers.-Stat. 24, 35. — [2]) Annal. d. Chem. 253, 242 (1889). — [3]) Monatsh. f. Chem. 13, 277 (1892).

spirale Kohlendioxyd zu Kohlenoxyd reducirt. Es wird in diesem Falle eine Behandlung des Stickstoffs mit Kupferchlorürlösung nothwendig (vergl. S. 646 ff.).

Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp-Will.

Diese Methode, welche auf der Ueberführung des Stickstoffs in Ammoniak durch Glühen mit Natronkalk beruht, wird hier nur kurz besprochen; sie verdankt ihre Entstehung dem Bestreben, an die Stelle des in der ersten Zeit mit Mängeln behafteten Dumas'schen Verfahrens eine bessere Methode zu setzen, und sie hat lange Zeit die besten Dienste geleistet, obgleich sie nicht auf alle stickstoffhaltigen Substanzen anwendbar ist. Inzwischen ist die Methode von Dumas jedoch zu einem so hohen Grade der Vollkommenheit gebracht worden, dass sie als Normalmethode vor allen anderen den Rang behauptet. Als technische Methode ist die Varrentrapp-Will'sche dagegen, obgleich auch sie zuletzt zu einer höchst zuverlässigen ausgebildet wurde, durch die bequemere Methode von Kjeldahl verdrängt worden.

Zur Ausführung der Methode bringt man an das hintere Ende eines etwa 40 cm langen, zur Spitze ausgezogenen, geschlossenen Verbrennungsrohres eine etwa 10 cm lange Schicht von vorher ausgeglühtem, stickstofffreiem Natronkalk, giebt die Substanz hinzu, dann wieder 10 cm Natronkalk, mischt mit Hülfe des Drahtes (S. 734), füllt die Röhre mit Natronkalk fast voll und legt einen lockeren Pfropfen von frisch ausgeglühtem Asbest vor. Nachdem man durch Aufklopfen einen schmalen Canal in der Beschickung hergestellt hat, fügt man mittelst eines Stopfens

Fig. 124.

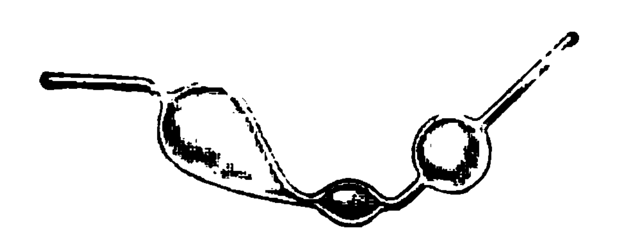
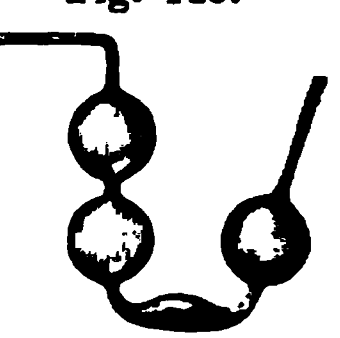


Fig. 125.



den mit verdünnter Salzsäure beschickten Varrentrapp-Will'schen Apparat (Fig. 124) oder den Apparat von Arendt-Knop (Fig. 125) an das Verbrennungsrohr und legt dasselbe in den Gasofen. Man erhitzt zuerst den vorderen Theil des Rohres zu schwachem Glühen und schreitet damit bis zum hinteren Ende der Röhre fort. Das Ende der Zersetzung erkennt man am Zurücksteigen der Salzsäure; sobald dieses eintritt, verbindet man die Vorlage mit einem Aspirator, bricht die Spitze am Ende des Rohres ab und saugt, ohne das Erhitzen zu unterbrechen, Luft durch den Apparat, um alles Ammoniak in die Vorlage zu treiben.

Man entleert den Inhalt der Vorlage in eine Schale, spült mit Wasser nach, concentrirt etwas durch Verdampfen, wobei sich aus der

in der Regel gelb gefärbten Lösung überdestillirte Kohlenstoffverbindungen abscheiden, filtrirt, verdampft auf Zusatz von Platinchlorwasserstoff und bestimmt das gebildete Ammoniumplatinchlorid entweder als solches oder aus dem Platingehalt nach dem Glühen (siehe Bd. I, S. 868 ff.). Die letztere Bestimmung ist immer sicherer und sollte als Controle nicht unterlassen werden, weil häufig ein Theil des Stickstoffs in Form von organischen Basen übergeht, welche mit Platinchlorid Doppelsalze bilden ähnlich wie das Chlorammonium, aber von anderer Zusammensetzung und dementsprechend von anderem Gesammtgewicht. Das durch Glühen des Platinsalmiaks, sowie der Verbindung der organischen Basen erhaltene metallische Platin entspricht dagegen in allen Fällen dem Stickstoffgehalt.

Anstatt gewichtsanalytisch kann man das Ammoniak auch maassanalytisch bestimmen. Zu dem Zweck legt man anstatt der oben erwähnten Absorptionsapparate ein mit einer gemessenen Menge Normalschwefelsäure beschicktes Peligotrohr vor und titrirt die nicht neutralisirte Säure mit Normalalkali zurück (Bd. I, S. 869 ff.). Die erwähnten organischen Basen verhalten sich dabei wie das Ammoniak.

Bemerkungen. Auf folgende Punkte ist bei Anwendung dieser Methode zu achten. Der Natronkalk darf beim Glühen einer Probe in einem Glasröhrchen kein Ammoniak entwickeln. Er darf ferner kein Nitrat oder Nitrit enthalten (siehe weiter unten).

Um bei sehr stickstoffreichen Substanzen das gebildete Ammoniak zu verdünnen und dadurch zu verhindern, dass infolge energischer Absorption die Säure in das Rohr zurückgeschleudert wird, mischt man die Substanz mit der gleichen Menge chemisch reinem Zucker. Bei der Vorlage von Peligot und der von Arendt-Knop Fig. 125 ist ein Zurücksteigen weniger zu befürchten.

Anwendbar ist die Methode bei allen Verbindungen mit Ausnahme der durch Einwirkung der Salpetersäure entstandenen.

Zur Erklärung der Ammoniakbildung nach dieser Methode nahm man früher an, dass hierbei der durch Zersetzung der organischen Substanz frei werdende Kohlenstoff das Wasser des Alkalihydroxyds zersetzt, so dass der Kohlenstoff durch frei werdenden Sauerstoff zu Kohlendioxyd oxydirt wird, welches sich mit dem Alkali zu Carbonat verbindet, während der Wasserstoff in statu nascendi sich mit dem Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. Diese Annahme stützte sich u. a. darauf, dass Cyanide, also wasserstofffreie Substanzen, beim Glühen mit Alkalihydroxyd ebenfalls Ammoniak liefern.

Nach den Versuchen Quantin's[1]) ist diese Ansicht nicht mehr haltbar. Denn erstens liefern Cyanide, beim Erhitzen mit Kaliumhydroxyd, welches kurz vor der Anwendung durch Schmelzen von jeder Spur fremden Wassers befreit wurde, kein Ammoniak, und zweitens

---

[1]) Bull. de la Soc. chim. 50, 198 (1888).

geben stickstoffhaltige organische Substanzen auch beim Erhitzen mit ganz wasserfreien Beimischungen, z. B. geglühtem Sand, Calciumcarbonat oder -sulfat, den grössten Theil ihres Stickstoffs in Form von Ammoniak ab. Jedoch bleibt im letzteren Falle ein Rückstand von Kohle, welche Stickstoff zurückhält. Die eigentliche Rolle des Natronkalks besteht nun darin, dass das Natriumhydroxyd desselben beim Erhitzen auf diese stickstoffhaltige Kohle unter Bildung von Cyannatrium einwirkt, welches alsdann durch den aus der hinteren Natronkalkschicht entwickelten Wasserdampf in Natriumcarbonat und Ammoniak umgewandelt wird, so dass also dadurch sämmtlicher Stickstoff in Ammoniak übergeführt wird.

Diese Punkte sind wichtig für die Praxis der Stickstoffbestimmung mittelst Natronkalk. Sie zeigen, dass die Anwendung einer möglichst hohen Temperatur, wodurch ein Theil des Ammoniaks wieder zerlegt wird, gar nicht nöthig ist, wenigstens nicht zu Anfang, da es sich ja nur darum handelt, die organische Substanz zu zersetzen. Höchstens gegen Ende steigert man die Temperatur, um die Bildung des Cyanids aus der stickstoffhaltigen Kohle und die Umwandlung desselben in Ammoniak durch den Wasserdampf zu veranlassen. Der vordere Theil der Natronkalkschicht darf während der ganzen Operation nur in schwachem Glühen erhalten werden, um die Zersetzung des Ammoniaks zu verhindern.

Wie mit der gegebenen Erklärung einerseits die Thatsache im Einklang steht, dass stickstoffhaltige organische Substanzen beim blossen Erhitzen Ammoniak liefern, eben weil die im Molecül schon vorhandene Verbindung von Stickstoff und Wasserstoff nur einer Umlagerung oder, bei amidartigen Körpern, einer Hydratation durch die Einwirkung der Wärme bedarf, so ist anderseits begreiflich, warum Nitrate und Cyanide der Umwandlung durch den Natronkalk als solchen widerstehen. Hierher gehört ferner die Thatsache, dass künstliche Basen, welche dem Ammoniak hinsichtlich der Constitution nahe stehen, wie z. B. Anilin, keine Umwandlung in Ammoniak erleiden. Durch die intermediäre Cyanidbildung wird es dann weiter erklärlich, warum kleine Mengen von Salpeterstickstoff im Gemisch mit kohlenstoffreichen Substanzen, wie Stärke oder Zucker, in Ammoniak umgewandelt werden können.

Ein Gehalt des Natronkalks an Nitrat oder Nitrit giebt bekanntlich Anlass zu fehlerhaften Stickstoffbestimmungen.

Die Bildung von Cyanid ist also fast nie eine Fehlerquelle, weil die Feuchtigkeit des Natronkalks, von welcher immer genug vorhanden ist, selbst wenn der Natronkalk vorher geglüht worden war, die Zersetzung des Cyanids bewirkt.

Die Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen nach Kjeldahl siehe S. 492 ff.

Es mögen hier nur einige Bemerkungen über die Anwendbarkeit dieser Methode folgen. Was die Methode von vornherein empfiehlt, ist

die Einfachheit des Apparates, schnelle Ausführbarkeit und die Möglichkeit, eine grosse Menge von Analysen gleichzeitig auszuführen, wodurch sie für die Technik ganz besonders werthvoll wird. Hierzu kommt ein anderer Vorzug gegenüber der Dumas'schen und Varrentrapp-Will'schen Methode, darin bestehend, dass grosse Mengen Substanz, z. B. bei stickstoffarmen Verbindungen, eingewogen werden können; ferner, dass die abgewogene Probe nicht zerkleinert und mit dem Verbrennungsmittel innig gemischt zu werden braucht, was namentlich bei den Eiweisskörpern schwierig oder unmöglich ist. Was die stickstoffhaltigen Verbindungen betrifft, welche nach dem Kjeldahlprocess analysirt werden können, so ist schon S. 496 gezeigt worden, dass Nitrate (sowohl unorganische wie organische), welche nach der Natronkalkmethode nicht behandelt werden können, durch eine Vorbehandlung dem Kjeldahlverfahren zugänglich gemacht werden. Nach den zahlreichen vorliegenden Untersuchungen steht fest, dass die Kjeldahl'sche Methode nicht allgemein anwendbar ist. Durch die verschiedenartigsten Modificationen hat man sich bemüht, die Grenzen ihrer Anwendbarkeit zu erweitern, jedoch wird die Methode dadurch immer complicirter, und überdies haben die Modificationen nur dann praktischen Werth, wenn man eine Anzahl Analysen von Körpern derselben Art auszuführen hat. Es lassen sich bis jetzt auch noch keine allgemeinen Gesichtspunkte aufstellen, nach denen man die Substanzen in bezug auf das anzuwendende Verfahren in Klassen eintheilen könnte. Anstatt aber von Fall zu Fall die vorbereitende Behandlung erst festzustellen, wird man lieber die in allen Fällen brauchbare Dumas'sche Methode benutzen. Diese einschränkenden Bemerkungen thun dem grossen Werthe der Kjeldahl'schen Methode indess keinen Abbruch; das Gebiet ihrer Anwendbarkeit ist so gross, dass sie in allen technischen und agriculturchemischen Laboratorien die unentbehrlichste Methode geworden ist. Untersuchungen über die Anwendbarkeit auf einzelne Körper sind veröffentlicht worden u. A. von F. W. Dafert[1]), C. Arnold und K. Wedemeyer[2]).

Bestimmung des Schwefels in organischen Substanzen.

Die wohl am meisten benutzte Methode ist diejenige von L. Carius[3]), nach welcher die Substanz durch concentrirte Salpetersäure im zugeschmolzenen Rohre oxydirt und die dabei gebildete Schwefelsäure in Form von Baryumsulfat bestimmt wird. Man benutzt am besten Einschmelzröhren aus Jenaer Glas von 12 bis 13 mm lichter Weite, 2 mm Wandstärke und 45 bis 50 cm Länge. Man bringt die Substanz in einem mit eingeriebenem Stopfen versehenen Wägeröhrchen auf den Boden des Rohres, wobei man den Stopfen nur so fest einsetzt, dass er

[1]) Landw. Vers.-Stat. 34, 311 (1888); Zeitschr. f. anal. Chem. 24, 454 (1885); 27, 222 (1888). — [2]) Ebenda 31, 525 (1892). — [3]) Ann. d. Chem. 116, 1 (1860); 136, 129 (1865); Ber. d. deutsch. chem. Ges. 3, 697 (1870).

beim Erhitzen durch die sich ausdehnende Luft entfernt werden kann. Flüssige Substanzen kann man auch in eine kleine Glaskugel einschliessen (S. 739). Nachdem man das Rohr in der Nähe des oberen Endes vor dem Gebläse verengt hat, ohne die Wandstärke zu sehr zu verringern, giesst man durch einen Trichter mit langem Rohre die Salpetersäure ein. Die Säure muss das spec. Gew. 1,5 haben, und man darf, um Explosionen möglichst zu vermeiden, auf je 50 ccm Röhreninhalt nur 4 g Säure einfüllen. Danach wird das Rohr zu einer dickwandigen, nicht zu kurzen, capillaren Spitze ausgezogen, zugeschmolzen und in Filtrirpapier eingewickelt[1]) in einem Röhrenofen erhitzt, wobei die Spitze etwas höher liegt als das andere Ende. Die Höhe der Temperatur richtet sich nach der Natur der Substanz; bei leichter oxydirbaren Verbindungen genügt 150 bis 200°, bei aromatischen Substanzen im allgemeinen 250 bis 260°, während bei den schwer oxydirbaren Sulfonsäuren und ihren Derivaten auf 260 bis 300° erhitzt werden muss. Die Dauer der Erhitzung braucht $1^1/_2$ Stunden gewöhnlich nicht zu überschreiten, wenn man davon die erste halbe Stunde auf Erreichung der Temperatur rechnet. Will man die schwer oxydirbaren Substanzen, um die Röhren zu schonen, bei 260°, anstatt bei 300° erhitzen, so muss die Digestion auf mehrere Stunden verlängert werden. Den neueren Glasröhren kann ein viel höherer Druck zugemuthet werden, als dies früher gestattet war. Ist man indess über die Qualität des Glases im Zweifel bei einer Operation, welche Erhitzen auf 300° verlangt, so lässt man, nachdem die hauptsächliche Oxydation bei 250° stattgefunden hat, die Röhre erkalten, erhitzt die Spitze vorsichtig, um alle Flüssigkeit aus derselben zurückzutreiben, und bringt dann die äusserste Spitze zum Glühen. Die Gase treiben die Spitze auf und entweichen, wonach man wieder zuschmelzt und nun auf 300° erhitzt.

Wenn die Oxydation beendet ist, so lässt man die Spitze des erkalteten Rohres, wie vorhin beschrieben, aufblasen, sprengt das Ende ab und setzt der grünblauen Flüssigkeit im Rohre langsam kaltes Wasser zu, wobei sich infolge Zersetzung der salpetrigen Säure reichlich Stickoxyd entwickelt. Schliesslich verjagt man den noch vorhandenen geringen Rest der Salpetersäure durch Verdampfen mit Salzsäure und fällt die Schwefelsäure mit Chlorbaryum.

Bemerkungen. Die oben angegebene Menge Salpetersäure, welche mit Rücksicht auf die Widerstandsfähigkeit der Röhren bemessen wurde, genügt in den meisten Fällen zu einer vollständigen Oxydation der organischen Substanzen; denn nach den Erfahrungen von Carius genügt die 1,5- bis 2 fache Menge der theoretisch zur Oxydation der Substanz nöthigen Menge, und grösserer Ueberschuss wirkt nur nachtheilig. Zur annähernden Berechnung der für eine bekannte Substanz

---

[1]) Auf diese Weise behandelt, springen die Röhren nicht so leicht, als wenn sich das Glas in directer Berührung mit dem Eisen befindet.

nöthigen Menge Salpetersäure diene Folgendes. Aus der Zersetzungsgleichung der Salpetersäure: $2(HNO_3) = O_2 + N_2O_3 + H_2O$ ergiebt sich, dass zur Abgabe von 1 At. Sauerstoff 1 Mol. Salpetersäure erforderlich ist. Aus der Formel der zu oxydirenden Substanz, z. B. des Methylmercaptans, CH_4S, mit dem Mol.-Gew. 48 (in runder Zahl), ergiebt sich die nöthige Menge Sauerstoff zu $O_2 + O_2 + O_3 = 7$ At. O, welche in 7 Mol. HNO_3 oder in 441 Gewthln. Salpetersäure enthalten sind. Beträgt die Einwage z. B. 0,24 g, so folgt aus der Proportion $48 : 441 = 0{,}24 : x$, $x = 2{,}2$ als theoretisch nöthige Menge Salpetersäure, so dass nach Obigem höchstens 3,3 bis 4,4 g Salpetersäure anzuwenden sind. Enthält der Körper ein Halogen, zu dessen Bestimmung die Methode, wie weiter unten angegeben, ebenfalls dient, so kommt die dem Halogen entsprechende Menge Wasserstoff in Abzug, z. B. beim Dichlornaphtalin $C_{10}H_6Cl_2$ (= 197), welches nach Abzug von 2 HCl an Sauerstoff $O_{20} + O_2 = 22$ At. O, also 22 Mol. $HNO_3 = 1386$ Gwthle. Salpetersäure bedarf. Daher würden z. B. 0,197 g Substanz theoretisch 1,386 oder in Wirklichkeit höchstens 2,1 bis 2,8 g Salpetersäure bedürfen.

Von den vielen Methoden der Schwefelbestimmung durch Oxydation auf trockenem Wege ist keine, welche einer allgemeinen Anwendung fähig wäre. Da dieselben indess bei gewissen Substanzen Bequemlichkeit bieten, so werden hier einige derselben aufgeführt.

a) Oxydation mittelst Natriumsuperoxyd. A. Edinger[1]) dampft Substanzen, welche in alkalischer Lösung nicht flüchtig sind, z. B. Sulfonsäuren und Mercaptane, mit einer 3- bis 4 proc. Lösung von Natriumsuperoxyd in einer Platinschale ein, glüht den Rückstand schwach und kocht ihn nochmals mit concentrirter Natriumsuperoxydlösung aus, wodurch aller Schwefel in Natriumsulfat übergeführt wird.

A. v. Asbóth[2]) verfährt zur Oxydation aller schwefelhaltigen Substanzen, welche nicht allzu flüchtig sind, in folgender Weise. Man mischt im Nickeltiegel 1 g der gepulverten Substanz mit 10 g calcinirter Soda und 5 g Natriumsuperoxyd und erwärmt mit einer kleinen Flamme, welche den Tiegel nicht berührt. Wenn die Masse zusammensintert und zu schmelzen beginnt, verstärkt man die Hitze, bis die Schmelze dünnflüssig geworden ist. Die wässerige Lösung derselben wird filtrirt, mit bromhaltiger Salzsäure angesäuert und so lange gekocht, bis der Bromgeruch verschwunden ist, wonach man sofort mit Chlorbaryum fällen kann.

Das Verhältniss von 2 Thln. Soda auf 1 Thl. Superoxyd, sowie die Art der Erhitzung muss beobachtet werden, weil sonst Verpuffung und somit Verlust eintritt.

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 28, 427 (1895). — [2]) Chem.-Ztg. 19, 2040 (1895).

Flüssigkeiten dampft man auf Zusatz von 5 g Natriumcarbonat im Nickeltiegel bis zur Syrupsconsistenz ein, setzt dann noch 5 g Natriumcarbonat und 5 g Natriumsuperoxyd hinzu und rührt die Masse mit einem Platindraht zusammen, wobei eine energische Reaction eintritt. Alsdann erhitzt man, wie angegeben, zuerst mit kleiner Flamme u. s. w. Die Methode ist bequem und zuverlässig und gestattet eine Schwefelbestimmung in fester Substanz in 2 bis $2^1/_2$ Stunden auszuführen.

b) Oxydation mit Quecksilberoxyd[1]. Diese Methode ist auch bei sehr flüchtigen Verbindungen, z. B. Schwefelkohlenstoff, anwendbar. Man bringt an das zugeschmolzene Ende einer etwa 40 cm langen Verbrennungsröhre 2 bis 3 g Quecksilberoxyd, alsdann eine Mischung von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und Natriumcarbonat, mit welcher man die Substanz vermengt hat, und füllt den Rest des Rohres mit Natriumcarbonat, dem man auch etwas Quecksilberoxyd zusetzt. Man verschliesst die Röhre mit einem Korkstopfen, welcher ein unter Wasser mündendes Gasleitungsrohr trägt, damit die Quecksilberdämpfe unter Wasser verdichtet werden. Zuerst erhitzt man, ohne der Substanz zu nahe zu kommen, den vorderen Theil des Rohres sehr stark und unterhält diese Temperatur während der ganzen Operation. Gleichzeitig erhitzt man einen anderen Theil des Rohres näher am Ende, aber nicht zu stark, damit es abwechselnd im Rohre Stellen giebt, wo das Quecksilberoxyd nicht zersetzt wird. Ist der vordere Theil rothglühend, so erhitzt man die Stelle, wo die Substanz liegt, derart, dass die Zersetzung in 10 bis 15 Minuten beendet ist; zu gleicher Zeit bringt man die vorher unerhitzt gebliebenen Stellen und zuletzt das reine Quecksilberoxyd am Ende des Rohres zum Glühen. Von Zeit zu Zeit prüft man das entweichende Gas, ob es auch überschüssigen Sauerstoff enthält. Nach beendigter Operation schüttet man den Inhalt des Rohres in ein Becherglas, löst ihn in Wasser und oxydirt etwa vorhandenes Natriumsulfid mit Wasserstoffsuperoxyd. Danach wird mit Salzsäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Zur Analyse flüchtiger Körper muss ein längeres Rohr benutzt werden. Die Substanz bringt man in Glaskügelchen eingeschlossen (S. 739) in die Mischung und erhitzt dieselbe sehr vorsichtig erst dann, wenn schon die davor und dahinter liegenden Theile des Rohres glühend geworden sind.

c) Oxydation mit Natriumcarbonat und Kaliumchlorat. Diese einfache, in vielen Fällen anwendbare Methode ist dem von Piria-Schiff angegebenen Verfahren zur Halogenbestimmung S. 763 nachgebildet worden und wird in der Weise ausgeführt, dass man etwa 0,2 g Substanz in einem kleinen Platintiegel abwägt und mit einem kleinen Theil einer Mischung von 10 g Natriumcarbonat und 2 g Kaliumchlorat mischt, wonach man den Tiegel mit der Mischung ganz anfüllt. Als-

[1] W. J. Russell-Bunsen, Journ. f. pr. Chem. 64, 230 (1855).

dann schiebt man einen grösseren, umgekehrten Platintiegel darüber, kehrt beide Tiegel um, so dass der kleinere jetzt in umgekehrter Stellung auf dem Boden des grösseren ruht, und füllt den grösseren Tiegel mit dem Reste der Mischung bis über den Boden des kleineren an. Man erhitzt bei aufgelegtem Deckel anfangs schwach, um Explosion zu vermeiden, und nachher stärker. Die Masse wird in Wasser gelöst, das Chlorat durch Eindampfen mit Salzsäure zerstört und die Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt.

Alle diese auf Oxydation beruhenden Methoden geben, wenn eine schwefelhaltige Substanz Sulfat enthält, die Summe des als Sulfat vorhandenen und des organischen Schwefels. Handelt es sich um alleinige Bestimmung des Sulfats, so kocht man die Substanz mit Salzsäure aus, wodurch dasselbe in Lösung geht. (Vergl. auch weiter unten Dennstedt's Methode.)

Bestimmung des Phosphors in organischen Substanzen.

Durch einfache Einäscherung lässt sich nicht der ganze Phosphorgehalt in Form von Phosphorsäure erhalten, sondern nur durch Behandlung der organischen Substanz mit Oxydationsmitteln.

Die Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure kann nach irgend einer der für die Bestimmung des Schwefels angegebenen Methoden bewirkt werden. Die Bestimmung selbst geschieht durch Magnesiamischung, eventuell nach vorhergehender Abscheidung mittelst Molybdänlösung.

Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen.

a) Durch Zersetzung mit Salpetersäure im Einschmelzrohr nach Carius. Die S. 757 für die Schwefelbestimmung beschriebene Methode ist auch sehr bequem für die Bestimmung der Halogene. Durch Einwirkung des Halogens auf die salpetrige Säure bildet sich Halogenwasserstoff. Um diesen jedoch der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure zu entziehen, fügt man etwas Silbernitrat hinzu, so dass der Halogenwasserstoff in dem Maasse, wie er sich bildet, als Halogensilber ausgeschieden wird. Eine zweckmässige Form der Ausführung ist die von F. W. Küster[1]) angegebene. Man bringt etwa 0,5 g Silbernitrat, welches nicht pulverisirt zu werden braucht, in die Röhre und fügt 16 bis 20 Tropfen Salpetersäure vom spec. Gew. 1,5 hinzu. Diese Säuremenge genügt in jedem Falle, und ein Zerspringen der Röhren gehört bei Anwendung einer so geringen Menge zu den Seltenheiten. Auch ist hierbei das zwischenzeitliche Oeffnen des Rohres (S. 758) unnöthig. Alsdann führt man die Substanz (0,1 bis 0,2 g) in einem offenen Wägeröhrchen von 0,5 mm Wandstärke, 9 mm lichter Weite und 25 mm Länge ein und

---

[1]) Ann. d. Chem. 285, 340 (1895).

schliesst die Röhre (siehe S. 758). Man erhitzt auf 320 bis 340° und unterhält diese Temperatur zwei Stunden lang. Das Anheizen kann von vornherein mit der Flammengrösse geschehen, wie sie erfahrungsgemäss zur Erreichung der genannten Temperatur erforderlich ist.

Nach dem Oeffnen des erkalteten Rohres spült man den Inhalt in eine Porcellanschale, löst etwa am Glase anhaftende Theilchen von Chlor- oder Bromsilber in Ammoniak und digerirt, falls Chlorsilber vorliegt, einige Zeit auf dem Wasserbade. Darauf entfernt man das Wägeröhrchen, filtrirt das Chlorsilber in einem Goochtiegel ab und wäscht einigemal mit heissem Wasser nach, wonach man trocknet und wägt.

Liegt jedoch Bromsilber oder Jodsilber vor, dann muss zur Entfernung des überschüssigen Silbernitrats anhaltender mit heissem Wasser unter Decantiren gewaschen werden, weil diese Salze mit Silbernitrat schwierig zerfallende Doppelverbindungen eingehen. Dieses ist namentlich bei Jodsilber der Fall, welches häufig mit dem überschüssigen Silbernitrat im Rohre zu einer gelben Verbindung zusammenschmilzt, die beim Erkalten zu einer undurchsichtigen Masse erstarrt. Durch ein- bis zweistündiges Erhitzen in der verdünnten Lösung zerfällt diese Verbindung unter Hinterlassung von reinem Jodsilber.

Eine andere Fehlerquelle beim Zersetzen jodhaltiger Substanzen, aus welcher Jodverluste entstehen, besteht nach Linnemann[1]) in der Löslichkeit von Silberjodid in der sauren Silbernitratlösung; er empfiehlt daher, bei diesen Substanzen nur etwa die $1^1/_2$ fache Menge des nöthigen Silbernitrats anzuwenden.

Die Vereinigung der Methode von Volhard mit derjenigen von Carius in der Weise, dass man eine bekannte Menge Silbernitrat hinzufügt und den Rest derselben nach der Zersetzung zurücktitrirt, führt meist zu unrichtigen Resultaten, weil, wie Küster (loc. cit.) festgestellt hat, ein Theil des Silbers mit der Höhe der Temperatur steigend vom Glase aufgenommen wird. Das Glas nimmt da, wo es mit dem Silbernitrat in Berührung war, eine gelbliche bis braune Farbe an.

b) Durch Glühen mit gebranntem Kalk. Man bringt an das zugeschmolzene Ende einer etwa 40 cm langen Verbrennungsröhre eine 5 bis 6 cm lange Schicht von chlorfreiem, frisch ausgeglühtem Kalk, giebt die Substanz hinzu, hierauf wieder eine 5 bis 6 cm lange Schicht Kalk, mischt mit dem Kupferdraht (S. 734) und füllt die Röhre fast ganz mit Kalk an. Nachdem man noch mit einem lockeren Pfropfen von ausgeglühtem Asbest abgeschlossen und durch Aufklopfen eine Rinne gebildet hat, legt man das Rohr in den Verbrennungsofen. Man erhitzt, wie immer (S. 736) zuerst den vorderen Theil des Rohres zum Glühen, hierauf das hintere Ende, und schreitet mit dem Erhitzen langsam fort, bis das ganze Rohr dunkel rothglühend ist. Die noch heisse Röhre verschliesst man lose mit einem Korkstopfen und taucht sie mit

[1]) Ann. d. Chem. 160, 205 (1871).

dem hinteren Ende in kaltes Wasser, wodurch sie in kleine Stücke zerspringt. In der salpetersauren Auflösung des Kalkes fällt man nach dem Abfiltriren der Kohle und der Glassplitter das Halogen mit Silbernitrat.

Bemerkungen. Ist der anzuwendende Kalk nicht ganz chlorfrei, so muss das Chlor darin bestimmt und eine gewogene Menge Kalk eingeführt werden, um das Chlor nachher abziehen zu können.

Vor dem Ansäuern mit Salpetersäure prüft man den wässerigen Auszug des Röhreninhaltes auf Sulfid und oxydirt dasselbe eventuell durch Wasserstoffsuperoxyd, dessen Ueberschuss durch Erhitzen zerstört wird.

Die Flüssigkeit muss vor dem Ansäuern erkaltet sein. Stickstoffhaltige organische Substanzen geben beim Glühen mit Kalk Calciumcyanid; es müsste also im Silberniederschlage eine Trennung des Cyans von den Halogenen vorgenommen werden, wenn man nicht vorzieht, in diesem Falle die Methode von Carius (siehe unter a) zu benutzen. Färbt sich bei jodhaltigen Substanzen die Lösung beim Ansäuern mit Salpetersäure infolge ausgeschiedenen Jods gelb, so führt man das freie Jod durch Zusatz weniger Tropfen schwefliger Säure wieder in Jodwasserstoff über. Ein anderes Mittel habe ich früher[1]) angegeben, welches darin besteht, nach dem Glühen der jodhaltigen Substanz mit Kalk mehrere Stunden hindurch feuchtes Kohlendioxyd über die Masse zu leiten, dann mit Wasser zu erwärmen, abzufiltriren und aus dem Filtrate nach vorsichtigem Neutralisiren mit Salpetersäure das Jod als Jodsilber zu fällen. Auf diese Weise wird die zu starke Erwärmung der Masse und das Freiwerden von Jod vollständig vermieden.

c) Zersetzung durch Natriumcarbonat und Kalk im Tiegel. Das Princip dieser Methode, welche schon S. 760 für die Schwefelbestimmung angegeben wurde, rührt von R. Piria her und wird nach H. Schiff[2]) unter Anwendung eines Gemisches von 1 Thl. wasserfreiem Natriumcarbonat und 4 bis 5 Thln. Kalk in der S. 760 beschriebenen Weise ausgeführt. Diese Masse sintert nur wenig zusammen, greift die Platintiegel nicht an und kann auch bei stickstoffhaltigen Körpern angewandt werden, ohne dass bei der in betracht kommenden Temperatur Cyanidbildung zu befürchten wäre. Die erkaltete Masse wird in Wasser zertheilt, mit Salpetersäure bis zur schwachsauren Reaction versetzt und das Halogen mit Silbernitrat gefällt.

Flüssige Verbindungen werden in einem Glaskügelchen mit ganz kurzer capillarer Spitze abgewogen und die Spitze in eine auf dem Boden des Tiegels befindliche Schicht des Soda-Kalkgemisches fest eingedrückt.

Bei schwer zersetzbaren Substanzen, wie Brombenzol, kommt es

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 4, 202 (1865). — [2]) Ann. d. Chem. 195, 293 (1879).

indess vor, dass ein Theil unzersetzt durch das fast glühende Alkali hindurchgeht.

Das erwähnte Gemisch ist nur für chlor- oder bromhaltige Substanzen anwendbar; jodhaltige bilden damit schwer zersetzbares Calciumjodat. Die Zersetzung gelingt jedoch mit Natriumcarbonat allein.

Bestimmung der Halogene durch Verbrennen der organischen Substanz im Sauerstoffstrome nach C. Zulkowsky und C. Lepéz[1]).

Wenn man jodhaltige Substanzen im Sauerstoff unter Mithülfe von platinirtem Quarz als Sauerstoffüberträger (siehe weiter unten, Kopfer, Dennstedt) verbrennt, so wird alles Jod als solches frei und kann an der Farbe der auftretenden Dämpfe erkannt werden, worin ein einfacher und sicherer Nachweis des Jods besteht. Leitet man die Dämpfe in Jodkaliumlösung, so lässt sich das freie Jod mit Thiosulfat titriren.

Ist die Substanz bromhaltig, so tritt der grösste Theil des Broms (95 bis 99 Proc.) ebenfalls in freiem Zustande auf, während der kleine Rest als unverbrannter Bromwasserstoff entweicht. Dies findet indess nur statt, wenn die Platinquarzschicht nicht genügend lang ist. Durch Verlängerung der Schicht gelingt es ebenfalls, das Brom vollständig in freiem Zustande auszutreiben und nach dem Auffangen in Jodkalium durch Titration des ausgeschiedenen Jods zu bestimmen.

Bei chlorhaltigen Substanzen verbrennt nur der geringste Theil des Chlorwasserstoffs unter Bildung von freiem Chlor. Um das gesammte Chlor, sowohl das freie wie das als Chlorwasserstoff entweichende zu absorbiren, legt man eine ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung vor, in welcher sich alsdann alles Chlor in Form von Chlorammonium wiederfindet:

$$Cl_2 + H_2O_2 = 2\,HCl + O_2$$
$$2\,HCl + 2\,NH_3 = 2\,NH_4Cl.$$

Da dieses Absorptionsmittel auch auf Jod, sowie auf Brom und Bromwasserstoff in analoger Weise einwirkt, so kann es auch dazu dienen, alle drei Halogene in eine der Analyse leicht zugängliche Form zu bringen. Praktisch wird man die Anwendung derselben jedoch nur auf die Chlorbestimmung beschränken, oder höchstens auf den qualitativen Nachweis des Broms ausdehnen, da es bequemer ist, Jod und Brom, wie angedeutet, auf jodometrischem Wege zu bestimmen.

Man benutzt ein gewöhnliches Verbrennungsrohr von etwa 70 cm Länge, dessen Ende zu einer 12 bis 13 cm langen dünnen Röhre ausgezogen ist, welche rechtwinklig abgebogen wird, um sie direct in eine Vorlage tauchen zu können. An das ausgezogene Ende bringt man einige Körnchen von erbsengrossem, nicht platinirtem Quarz und dahinter einen kleinen Asbestbausch, letzteren zum Zurückhalten von

[1]) Monatsh. f. Chem. 5, 537 (1884); 6, 447 (1885).

Platinstaub, das Ganze von der Länge, dass das aus dem Ofen herausragende Rohrende nur unplatinirten Quarz enthält. Alsdann füllt man eine 45 cm lange Schicht Platinquarz ein und begrenzt dieselbe durch eine Platinblechrolle. Der hintere Theil des Rohres bleibt zum Einschieben des Schiffchens frei.

Als Vorlage dient ein 80 bis 100 ccm fassendes, zur Kühlung in Wasser gestelltes Kölbchen, durch dessen doppelt durchbohrten Stopfen das ausgezogene Ende des Verbrennungsrohres bis fast auf den Boden herabgeht, während die andere Oeffnung im Stopfen ein mit Glaswolle gefülltes gerades Chlorcalciumrohr trägt. Durch letzteres giesst man, unter Lüftung des Stopfens, etwa 30 ccm einer wässerigen Lösung von 2 g Jodkalium, lässt dieselbe möglichst von der Glaswolle abtropfen und setzt den Stopfen fest auf das Kölbchen. Das Rohr wird so in den Ofen gelegt, dass der Asbestpfropfen noch ins Glühen gebracht werden kann, wozu eventuell ein besonderer Brenner unterzusetzen ist. Man bringt nun den Platinquarz ins Glühen, während man einen langsamen Strom Sauerstoff durch das Rohr leitet. Sobald die ganze Schicht Platinquarz glühend ist, führt man die im Porcellanschiffchen befindliche Substanz (0,25 bis 0,5 g) von hinten in das Rohr ein, schiebt das Schiffchen bis auf 8 bis 10 cm an die Platinrolle heran und verschliesst das Rohrende sofort mit seinem Stopfen. Den Sauerstoffstrom regelt man so, dass etwa 25 ccm Gas in der Minute hindurchgehen, und hält diese Geschwindigkeit während der ganzen Verbrennung bei.

Es handelt sich nun darum, eine möglichst langsame und gleichförmige Zersetzung oder Verdampfung der Substanz zu bewirken, so dass beständig überschüssiger Sauerstoff vorhanden ist. Hierfür gilt dasselbe, was später bei der Dennstedt'schen Methode weiter ausgeführt wird. Zur besseren Regulirung der Hitze empfiehlt sich überhaupt die Art der Erhitzung nach Dennstedt ohne eigentlichen Verbrennungsofen.

Nachdem die Substanz verbrannt ist, erhitzt man noch die Stelle, wo das Schiffchen steht, zur schwachen Rothgluth und leitet noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff in gewohnter Geschwindigkeit durch das Rohr. Danach werden die Brenner abgestellt, der Sauerstoffstrom während des Erkaltens der Röhre so weit reducirt, dass nur eine Blase in der Secunde hindurchgeht, und die Vorlage abgenommen. Man spült die Spitze des Verbrennungsrohres von aussen ab und von innen, durch Aufsaugen von Wasser oder bei der Jodbestimmung durch Aufsaugen der Jodkaliumlösung, spült die Jodkaliumlösung aus der Glaswolle in den Kolben, vereinigt sämmtliche Flüssigkeiten und titrirt das ausgeschiedene Jod mit $\frac{n}{10}$-Thiosulfat.

Das vorhin beschriebene Verfahren gilt für die Bestimmung von Jod oder von Brom. Für die Chlorbestimmung muss, wie S. 764 erwähnt, ammoniakalische Wasserstoffsuperoxydlösung vorgelegt werden.

Man benutzt als Vorlage ein Kölbchen, wie S. 765 beschrieben, verbindet dasselbe aber noch mit einem Peligotrohre, auf dessen Ausgangsschenkel das Rohr mit Glaswolle gesetzt wird. Als Füllung dient eine Lösung, welche auf 25 bis 30 ccm Wasserstoffsuperoxyd (von etwa 3 Proc.) 5 ccm concentrirtes Ammoniak enthält und mit welcher auch die Glaswolle getränkt wird. Da die Chlorverbindungen im allgemeinen schwerer verbrennen als die Brom- und Jodverbindungen, so muss man den Platinquarz höher erhitzen. Auch muss nach beendeter Verbrennung der Sauerstoff länger hindurchgeleitet werden, weil das Chlor oder die Salzsäure vom Platin hartnäckig zurückgehalten werden. Das Durchleiten des Sauerstoffs muss so lange fortgesetzt werden, bis die aus der Vorlageflüssigkeit aufsteigenden Blasen nur noch eine sehr schwache Nebelbildung verursachen, was etwa eine Stunde lang dauert, so dass die ganze Operation 2 bis 3 Stunden in Anspruch nimmt. Zur Absorption dieser Nebel, welche während der Verbrennung stärker auftreten, ist das Absorptionsrohr mit Glaswolle unerlässlich. Ist eine ungenügende Menge Wasserstoffsuperoxyd vorhanden, so bildet sich etwas Chlorat, welches durch nachträglichen Zusatz des Reagens nicht reducirt werden kann. In der chlorammoniumhaltigen Flüssigkeit kann das Chlor nach dem Zerstören des Wasserstoffsuperoxyds durch Erhitzen gewichtsanalytisch oder maassanalytisch nach Volhard bestimmt werden.

Bemerkungen. Um den beständigen Ueberschuss von Sauerstoff, die Hauptbedingung für das Gelingen des Versuchs, während der ganzen Verbrennung mit Sicherheit beizuhalten, genügt es nicht, die Stromgeschwindigkeit von 25 ccm Gas pro Minute nur einmal zu reguliren, weil der Druck im Gasometer nicht immer derselbe bleibt. Es empfiehlt sich daher, den Sauerstoff vor dem Eintritt in das Verbrennungsrohr durch eine mit concentrirter Schwefelsäure beschickte Waschflasche zu leiten, in deren Stopfen sich ein kleines Manometer befindet. Letzteres enthält zweckmässig einen leichten, nicht zu flüchtigen Kohlenwasserstoff, z. B. Toluol. Hat man dann den Gasstrom einmal durch Zählen der Blasen regulirt und sich den entsprechenden Druck im Manometer gemerkt, so braucht man nur dafür zu sorgen, dass dieser Druck constant bleibt.

Flüssigkeiten, deren Siedepunkt zwischen 80 und 180° liegt, bringt man zweckmässig auf folgende Weise ins Rohr. Man zieht ein Glasröhrchen von 2 mm innerer Weite und etwa 13 mm Länge an einem Ende zu einer möglichst engen Spitze aus, welche man zuschmelzt. Das Röhrchen wird mittelst einer Pipette mit langem, feinem Rohre, welche man sich einfach durch Ausziehen eines Stückes Glasrohr herstellt, in der Weise gefüllt, dass keine Luftblase darin eingeschlossen ist.

Nachdem das Röhrchen mit der Flüssigkeit gewogen worden, legt man es, mit der Spitze gegen die hintere Wand anstossend, in ein Porcellanschiffchen, so dass die Mündung in schräger Lage etwas nach

oben gerichtet ist, und sichert es in dieser Lage dadurch, dass man um das hintere Ende des Schiffchens einen Streifen dünnen Platinblechs wickelt, wodurch die Spitze des Röhrchens niedergehalten wird. Das Ganze wird erst ins Verbrennungsrohr geschoben, wenn der Platinquarz schon glüht: je nach der Flüchtigkeit der Substanz wird die Mündung des Röhrchens mehr oder weniger weit von der glühenden Platinblechrolle entfernt aufgestellt.

Die Schnelligkeit der Verdampfung lässt sich nun leicht an der Verkürzung der Flüssigkeitssäule im Röhrchen erkennen und demgemäss reguliren. Wenn die Oberfläche der Flüssigkeit bis zum Platinstreifen zurückgegangen, also das Röhrchen fast leer geworden ist, zündet man auch die Brenner unter dem Schiffchen an, erhitzt das Rohr zur schwachen Rothgluth und leitet noch eine halbe Stunde lang Sauerstoff in gleicher Stärke hindurch. Wie S. 766 erwähnt wurde, wird Chlor vom Platin zurückgehalten, weshalb der Sauerstoff längere Zeit durchgeleitet werden muss. Diese Erscheinung tritt auch bei bromhaltigen Substanzen, wenn auch in geringerem Maasse auf, wenn man zum Schluss nur eine halbe Stunde lang Sauerstoff durchgeleitet hatte. Sie macht sich aber dadurch bemerkbar, dass, wenn man das Rohr wieder zu einer zweiten Analyse benutzt und während des Anheizens der Platinquarzschicht den Sauerstoff durch die frisch vorgelegte Jodkaliumlösung leitet, letztere eine strohgelbe Farbe annimmt. Die Spur ausgeschiedenen Jods entspricht indess nur 1 bis 2 Tropfen Zehntelnormal-Thiosulfatlösung.

Für sehr leicht (unter 80°) flüchtige Flüssigkeiten bedient man sich der bei der Beschreibung von Dennstedt's Methode angegebenen Vorrichtung (S. 775).

Die Bestimmung des Sauerstoffs geschieht nur aus dem Verluste. Ebenso wie es keine allgemein brauchbare Methode zum qualitativen Nachweis des Sauerstoffs giebt, giebt es auch keine praktische Methode zur quantitativen Bestimmung dieses Bestandtheils organischer Substanzen. Auf die äusserst complicirten Methoden von E. H. v. Baumhauer[1]) und A. Mitscherlich[2]) kann hier nur verwiesen werden; dieselben haben keinen Eingang in die Praxis gefunden.

Zur Bestimmung von Metallen kann, wenn die Verbrennung im Schiffchen nach S. 735 vorgenommen wird, der darin bleibende Rückstand dienen. Alkalien und alkalische Erden halten Kohlendioxyd zurück, deren Menge bestimmt und zu der im Kaliapparate gefundenen addirt werden muss. Gewöhnlich bestimmt man jedoch die Metalle in einer besonderen Menge, nachdem man die organische Substanz durch Glühen oder Oxydation auf trockenem oder nassem Wege (nach Kjeldahl oder Carius) zerstört hat.

---

[1]) Ann. d. Chem. **90**, 228 (1854); Jahresber. 1855, S. 768; Zeitschr. f. anal. Chem. **5**, 141 (1866). — [2]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **1**, 45 (1868); **6**, 1000 (1873); **7**, 1527 (1874); Zeitschr. f. anal. Chem. **6**, 136 (1867); **7**, 272 (1868); **15**, 371 (1876).

Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Halogen in einer Operation sowohl in stickstoffhaltigen als in stickstofffreien Substanzen nach Dennstedt.

Während die Methoden zur directen Bestimmung des Sauerstoffs sich wegen ihrer allzu grossen Umständlichkeit in der analytischen Praxis nicht einbürgern konnten, haben die Bemühungen, die übrigen Bestandtheile organischer Substanz möglichst durch eine einzige Verbrennung zu bestimmen, mehr Erfolg gehabt. Der erste, welcher in dieser Richtung eine Vereinfachung der organischen Elementaranalyse eingeführt hat, ist F. Kopfer[1]). Dieser Autor hat eine Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs aufgestellt, welche in allen Fällen, sowohl in Gegenwart von Halogen und Schwefel, als auch von Stickstoff anwendbar ist, und welche darauf beruht, die Substanz in gasförmigem Sauerstoff zu erhitzen und die vollständige Verbrennung der Zersetzungsproducte durch einen Sauerstoffüberträger, Platinmohr oder Platinasbest[2]), zu bewirken. Enthält die Substanz Halogen, so wird zur Bindung desselben dem Platinasbest metallisches Silber in Form von Drahtstückchen beigemengt. Ist die Substanz stickstoffhaltig, so kann zur Zersetzung der Oxyde des Stickstoffs nicht metallisches Kupfer, wie bei der gewöhnlichen Methode, benutzt werden, weil es sich im Sauerstoffstrome oxydiren würde. Man legt deshalb eine Schicht Bleisuperoxyd an das vordere Ende der Röhre, wodurch das in der Sauerstoffatmosphäre aus einem Theil des Stickstoffs gebildete Stickstofftetroxyd in Gegenwart von Feuchtigkeit unter Bildung von Bleinitrat absorbirt wird:

$$2\,NO_2 + PbO_2 = Pb(NO_3)_2.$$

Das Bleisuperoxyd dient gleichzeitig zur Absorption von Chlor und Brom, sowie des aus schwefelhaltigen Substanzen entstehenden Schwefeldioxydes:

$$SO_2 + PbO_2 = PbSO_4.$$

Auf der Grundlage dieses Verfahrens weiter bauend und im Anschluss an die Methoden von C. M. Warren[3]) und von E. Lippmann und F. Fleissner[4]) hat M. Dennstedt[5]) dasselbe zu einer Methode ausgebildet, welche gestattet, in einer Operation neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch Halogen und Schwefel zu bestimmen, indem er die zur Absorption von Schwefel und Halogen bestimmten Substanzen, Bleisuperoxyd und Silber, in Schiffchen in die Röhre bringt, so dass die

---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 9, 1377 (1876); Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 1 (1878). — [2]) Der Asbest hält Chlor und Schwefelsäure zurück. — [3]) Zeitschr. f. anal. Chem. 3, 272 (1864). — [4]) Monatsh. f. Chem. 7, 9 (1886). — [5]) Zeitschr. f. angew. Chem. 1897, S. 462; Ber. d. deutsch. chem. Ges. 30, 1590, 2861 (1897); Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse, Sonderausgabe aus der Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge (1899); Zeitschr. f. anal. Chem. 41, 529 (1902).

absorbirten Bestandtheile durch Gewichtszunahme der Schiffchen oder durch Analyse des Inhalts derselben bestimmt werden können. Eine Eigenthümlichkeit der Methode besteht darin, dass dieselbe keines der gebräuchlichen Gasöfen bedarf.

Als Sauerstoffüberträger benutzt Dennstedt nicht mehr Platinmohr, der nicht lange haltbar und kostspielig ist, sondern Platinquarz (die Darstellung siehe unten).

Von dem Platinquarz bringt man eine 6 bis 8 cm lange, aus kleineren und grösseren Stücken bestehende Schicht, beiderseits durch Platindrahtnetz begrenzt, in die Mitte einer etwa 86 cm langen Verbrennungsröhre und hinter den Platinquarz noch eine etwa 3 cm lange Schicht von reinen weissen Quarzstückchen, wonach das Rohr für den im Nachstehenden beschriebenen einfachsten Fall vorbereitet ist.

Die Substanz enthält nur Kohlenstoff, Wasserstoff und eventuell Sauerstoff. Man legt das mit Quarz beschickte Rohr in den unten beschriebenen einfachen Verbrennungsofen, bedeckt es der ganzen Länge nach mit den Schutzdächern (siehe Bemerkungen) und trocknet es aus, indem man fünf Brenner mit kleinen Flammen in gleichen Abständen darunterstellt und $^1/_4$ Stunde lang einen langsamen, trockenen Luftstrom hindurchleitet. Nachdem man die zur Absorption von Wasser und Kohlendioxyd bestimmten Absorptionsröhren mit dem Verbrennungsrohr verbunden hat, bringt man das die Substanz enthaltende Porcellanschiffchen aus dem Wägegläschen in das Rohr und schiebt das Schiffchen in keinem Falle näher als bis auf 2 bis 3 cm an den Quarz heran. Je leichter flüchtig oder zersetzbar die Substanz ist, desto grösser lässt man den Abstand vom Quarz, ohne indess dem Gummistopfen näher als bis auf 6 bis 8 cm zu kommen.

Um den Apparat zunächst auf Dichtheit zu prüfen, leitet man Sauerstoff hindurch, schliesst dann den vordersten Glashahn der Natronkalkröhren (Fig. 126, a. f. S.) und stellt die mit der Sauerstoffflasche verbundene Druckflasche so hoch, dass das Gas sich unter 25 bis 30 cm Wasserdruck befindet, wonach man auch den Quetschhahn am hinteren Ende des Rohres absperrt. Dreht man nun nach einiger Zeit den vorderen Glashahn wieder auf, so müssen, wenn der Apparat dicht war, einige Gasblasen durch die den vorderen Theil des Apparates bildende Waschflasche mit Palladiumchlorürlösung (deren Zweck siehe unten) treten. Ist dies nicht der Fall, so wiederholt man den Versuch unter Absperrung des nächstfolgenden Glashahnes und findet, auf diese Weise rückwärts schreitend, die undichte Stelle. Gute, dickwandige Gummischläuche sind natürlich Haupterforderniss.

Man leitet nun den Sauerstoff in der Geschwindigkeit, dass etwa eine Blase in der Secunde austritt, hindurch und zündet einen Bunsen- oder Teclubrenner mit aufgesetztem Spalt unter dem Platinquarz an, während man ein langes Eisendach (siehe Bemerkungen) darüber legt. Bei leicht flüchtigen oder zersetzbaren Substanzen schiebt man das Dach

etwas mehr nach rechts, bei schwer zersetzbaren mehr nach links. Wenn der Platinquarz glüht, erwärmt man durch eine kleine Flamme das hintere Ende des Rohres so stark, dass sich dort keine Dämpfe condensiren können, oder doch höchstens nur so stark, dass man das Rohr noch mit der Hand berühren kann. Ein kurzes Dach hilft die Hitze an dieser Stelle reguliren.

Ist die Substanz sehr flüchtig, so überlässt man die Verbrennung lange Zeit sich selbst, was überhaupt in jedem Falle zu empfehlen ist; denn je weniger man sich um die Verbrennung kümmert, nachdem sie einmal in Gang gesetzt ist, desto glatter verläuft sie. Ist die Substanz weniger flüchtig oder zersetzbar, so zündet man einen dritten Brenner ohne Spaltaufsatz an und stellt ihn in angemessener Entfernung von der Substanz unter das Rohr. Da es von der grössten Wichtigkeit für das Gelingen der Verbrennung ist, dass die Zersetzung nicht zu schnell erfolgt, damit keine unverbrannten Zersetzungsproducte durch die Platinquarzschicht entweichen, so muss man der Vorsicht halber mit dem Vergrössern dieser Flamme eher etwas zu langsam als zu schnell vorgehen.

Erst wenn man sieht, dass die Verflüchtigung oder Zersetzung auch nach dem Vergrössern der Flamme nicht vorwärts schreitet, rückt man den Brenner 1 bis 2 mm näher an die Substanz heran und wartet in jeder neuen Stellung mindestens 10 Minuten, oder auch länger, falls die Vergasung ruhig und regelmässig vor sich geht. Sieht man, dass ein Theil der verdampften Substanz sich hinter dem Platinquarz, also auf den weissen Quarzstücken,

condensirt, so nähert man ganz allmählich das Eisendach. Zuletzt bedeckt man das Rohr seiner ganzen Länge nach mit den Dächern, setzt den Spalt auf den mittleren Brenner, und erhitzt den Theil vom Schiffchen bis zum Platinquarz zum Glühen, wobei dann auch etwa abgeschiedene Kohle mit Leichtigkeit verbrennt. Eventuell nimmt man hierzu den hinten stehenden Brenner, nachdem man den Spalt aufgesetzt hat, zu Hülfe. Das im vorderen Theile des Rohres condensirte Wasser treibt man zum Schluss durch zwei untergestellte kleine Flammen bei aufgesetzten Dächern in die Chlorcalciumröhre.

Wenn die Substanz vollständig verbrannt und alle Kohle von den weissen Quarzstücken verschwunden ist, wird der Sauerstoffstrom durch einen Luftstrom ersetzt, den man nach Ausdrehen der Flammen bis zum Erkalten des Apparates hindurchleitet, wonach die Absorptionsapparate abgenommen werden.

Es wurde schon betont, dass die Vergasung ganz allmählich geschehen und beständig Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden sein muss. Das Durchgehen von unverbrannten Zersetzungsproducten giebt sich an der Schwärzung der Palladiumlösung zu erkennen, in welchem Falle die Analyse verloren ist. Man erkennt aber am Durchgang der Gasblasen, ob Sauerstoff im Ueberschuss vorhanden ist. Hat nämlich das Glasrohr, durch welches der Sauerstoff in die im unteren Theile des Chlorcalciumthurmes enthaltene concentrirte Schwefelsäure eintritt, denselben Durchmesser, etwa 2 mm, wie das Gaseintrittsrohr in der Palladiumchlorürflasche, so streichen die Gasblasen durch beide Flüssigkeiten mit gleicher Geschwindigkeit, so lange die Verbrennung noch nicht im Gange ist. Da aber bei eintretender Verbrennung ein grosser Theil des Sauerstoffs verbraucht wird, so wird der Gasstrom im Palladiumchlorür langsamer. Sorgt man nun dafür, dass auch bei der lebhaftesten Verbrennung mindestens alle 3 bis 4 Secunden eine Gasblase durch die Palladiumlösung geht, so ist man sicher, dass stets genügend Sauerstoff vorhanden ist. Ist nur so viel Sauerstoff zugegen, als zur Verbrennung der Kohlenwasserstoffe gerade nöthig ist, so treten auch Verpuffungen ein, welche übrigens ganz ungefährlich sind.

Nach geschehener Verbrennung ist das Rohr für eine neue Operation fertig. Um das Rohr trocken zu halten, lässt man es hinten mit dem Trockenapparate in Verbindung und schliesst es vorne mit einem nicht gewogenen Chlorcalciumrohre. Den Gummistopfen bewahrt man im Exsiccator auf.

Die Substanz ist stickstoffhaltig. In diesem Falle legt man vor den Platinquarz in 8 bis 10 cm Entfernung zwei, oder der Sicherheit wegen drei mit Bleisuperoxyd gefüllte, gewöhnliche Porcellanschiffchen, jedes vom anderen etwas abstehend, so dass das vorderste etwa 5 cm vom Gummistopfen entfernt ist. Die Austrocknung des Rohres geschieht nach der Einführung der Schiffchen wie oben angegeben. Man leitet die Verbrennung wie bei den stickstofffreien Sub-

stanzen, nur mit dem Unterschied, dass man die vorderen Flammen nicht eher anzündet, als bis die Substanz völlig verbrannt ist. Unter diesen Umständen besitzt das Gasgemisch, in welchem sich die Schiffchen befinden, die Feuchtigkeit, welche zur vollständigen Absorption der nitrosen Dämpfe durch das Bleisuperoxyd nöthig ist. Diese Absorption erfolgt schon bei gewöhnlicher Temperatur. Erst zum Schluss werden zur Uebertreibung des Wassers die vorderen Flammen angezündet, aber so niedrig gehalten, dass die Temperatur des Rohres nicht über 200° steigt.

Die Substanz enthält Schwefel, Chlor und Brom. Die Verbrennung geschieht in derselben Weise wie bei den stickstoffhaltigen Substanzen, so dass also auch die Anwesenheit von Stickstoff nichts ändert. Nur muss das Bleisuperoxyd frei von Schwefelsäure und Halogen sein. Nach beendeter Verbrennung wird das Bleisuperoxyd im Kolben mit einer abgemessenen Menge, z. B. 200 ccm, 3 bis 4 proc. Lösung von Soda oder von Natriumhydrocarbonat entweder 24 Stunden unter häufigem Umschütteln bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen oder 1 bis 2 Stunden lang in der Schüttelmaschine behandelt. In aliquoten Theilen des Filtrates fällt man nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure mit Chlorbaryum, bezw. nach dem Ansäuern mit Salpetersäure die Halogene mit Silbernitrat.

Die Substanz enthält Jod. Jod wird vom Bleisuperoxyd nicht zurückgehalten. Man legt zur Absorption des Jods vor den Platinquarz zwei mit molecularem Silber gefüllte Porcellanschiffchen (siehe Bemerkungen).

Bei stickstofffreien Substanzen ergiebt die Gewichtszunahme der Schiffchen direct den Jodgehalt. Ist die Substanz dagegen stickstoffhaltig, so wird ein Theil des Stickstoffs in Form von Silbernitrat zurückgehalten. Zur vollständigen Absorption der nitrosen Dämpfe müssen dann ausserdem die Schiffchen mit Bleisuperoxyd vorgelegt werden, welche, wie oben erwähnt, während der Verbrennung möglichst kalt zu halten sind. Will man in diesem Falle das Jod aus der Gewichtszunahme des Silbers bestimmen, so muss man das Silbernitrat zersetzen, indem man entweder die Schiffchen vor der Wägung kurze Zeit mit der directen Flamme erhitzt, oder besser die Schiffchen schon während der Verbrennung durch eine untergestellte Flamme so stark erhitzt, dass sich kein Silbernitrat bilden kann.

Früher bestimmte Dennstedt auf diese Weise auch Chlor und Brom; er hält indessen die Absorption der letzteren, wenn kein Jod zugegen ist, durch Bleisuperoxyd für genauer.

Ist neben Jod auch Chlor oder Brom zugegen, so werden dieselben natürlich auch vom Silber absorbirt. In diesem Falle zieht man das Silber mit Cyankalium aus, fällt die Silberhalogene mit Salpetersäure aus und trennt die Halogene nach früher angegebenen Methoden.

Benutzt man Silber bei einer halogenhaltigen Substanz,

welche auch noch Schwefel enthält, so wird ein Theil des Schwefels im Silber als Silbersulfat, ein anderer Theil im Superoxyd als Bleisulfat zurückgehalten. Man muss alsdann das Silber, vor der Behandlung mit Cyankalium, mit Wasser ausziehen und in diesem Auszuge die Schwefelsäure fällen, welche zu der aus dem Superoxyd erhaltenen zu addiren ist.

Die beschriebenen Methoden zur Bestimmung des Schwefels und der Halogene sind ebenso bequem wie genau und eignen sich sowohl für wissenschaftliche als auch für technische Zwecke, z. B. zur Bestimmung des Schwefelgehaltes im Erdöl, im Kautschuk, in Steinkohlen. In letzterem Falle erhält man ohne weiteres die Menge des verbrennbaren Schwefels, während der als Sulfat vorhandene in der im Schiffchen zurückbleibenden Asche bestimmt werden kann.

Was die Bestimmung des Stickstoffs anlangt, so lässt dieselbe sich mit der Bestimmung der übrigen Bestandtheile vereinigen, wie Dennstedt in einer früheren Veröffentlichung gezeigt hat[1]). Da diese Bestimmung aber meist getrennt ausgeführt wird, so soll hier nur darauf hingewiesen werden, dass dieselbe sich nach der Dumas'schen Methode (S. 746) mit Hülfe des einfachen Dennstedt'schen Ofens ausführen lässt. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd (S. 748, 750) verdrängt worden ist, erhitzt man zunächst die vor der Substanz befindliche Schicht Kupferoxyd durch vier untergestellte Bunsenbrenner mit Spaltaufsätzen bis zur schwachen Rothgluth, wobei man diesen Theil des Rohres mit einem kurzen und einem langen Dach bedeckt hält. Alsdann beginnt man mit der Zersetzung der Substanz von hinten her, während man einen ganz schwachen Strom von Kohlendioxyd unterhält. Zur Zersetzung genügen zwei Brenner unter angemessener Verwendung der Schutzdächer. Zuletzt erhitzt man auch den hinteren Theil des Rohres zur schwachen Rothgluth, wozu die zwei Brenner unter Hinzunahme eines der vorderen vier ausreichen.

Bemerkungen. Die den Verbrennungsofen ersetzende Vorrichtung besteht aus zwei Stützen aus 1,5 mm starkem Eisenblech von etwa 20 cm Höhe und 13 bis 14 cm grösster Breite. Der Fuss einer solchen Stütze wird dadurch gebildet, dass man senkrecht zur unteren Kante des ursprünglich etwa 24 cm langen Blechstückes drei etwa 4 cm tiefe Einschnitte macht und von den hierdurch gebildeten vier Streifen immer abwechselnd den einen nach rechts, den anderen nach links rechtwinklig umbiegt. Der obere Rand der Stützen ist ausgeschnitten, wie Fig. 127 (a. f. S.) zeigt, so dass man in den mittleren und in die beiden seitlichen rechtwinkligen Ausschnitte drei Rinnen aus Winkelblech einlegen kann, welche in der Figur im Querschnitt zu sehen sind. Die beiden Stützen werden 70 cm von einander entfernt aufgestellt; die mittlere Rinne, aus Winkeleisen von 2 cm Schenkellänge und 2 mm Dicke gebildet, hat

[1]) Sammlung chem. u. chem.-techn. Vorträge 4, Sonderausgabe (1899).

80 cm Länge und dient, nachdem man sie mit dünnem Asbestpapier ausgekleidet hat, zur Aufnahme des Verbrennungsrohres. In den beiden seitlichen Rinnen, welche aus Winkeleisen von 1 cm Schenkellänge, 2 mm Dicke und 74 cm Länge bestehen, ruhen mit Asbestpappe ausgefütterte Eisendächer, welche oben mit schlitzförmigen Oeffnungen versehen sind[1]); man braucht zwei Stück von 25 cm und zwei Stück von 12 cm Länge. Unter den mittleren Theil der oberen Rinne, wo die stärkste Erhitzung stattfindet, legt man ein Stück M-förmig gebogenes, etwa 1,5 cm breites Bandeisen, das mit seinen Enden auf den seitlichen Rinnen ruht und sich leicht nach rechts oder links verschieben lässt.

Fig. 127.

Zur Darstellung von Platinquarz, welcher zuerst von C. Zulkowsky und C. Lepéz[2]) angewandt wurde, werden erbsengrosse Quarzstückchen, nachdem man sie durch starkes Glühen und Abschrecken in kaltem Wasser porös gemacht hat, in eine etwa 10 proc. Lösung von reinem Platinchlorid[3]) gelegt, bis sie damit durchtränkt sind, hierauf in einem Porcellantiegel zunächst auf dem Wasserbade, dann über der freien Flamme getrocknet und schliesslich bis zur völligen Zersetzung des Platinchlorids geglüht. Man erhält auf diese Weise grauschwarze Stücke, die mit einer dünnen Schicht Platin überzogen und durchsetzt sind. Von ihrer Wirksamkeit kann man sich leicht überzeugen, wenn man ein Stück in der Bunsenflamme bis zum Glühen erhitzt, den Schlauch einen Moment zusammendrückt und nun das nicht brennende Gas gegen den heissen Quarz strömen lässt; der Quarz muss dann, wenn auch im Tageslicht kaum wahrnehmbar, weiter glühen.

Die Wirkung des fein vertheilten Platins ist weniger dem vom Metall absorbirten Sauerstoff als vielmehr der Eigenschaft des Platins und des Palladiums zuzuschreiben, die Entzündungstemperatur brennbarer Gasgemische zu erniedrigen (vergl. S. 73). Es ergiebt sich dies aus der Thatsache, dass auch ein zusammengerolltes Stück Platingaze oder dünnes Platinblech, wenn man nur genügend Sauerstoff zuführt, die völlige Verbrennung der gasförmigen Zersetzungsproducte bewirkt, obgleich das Metall in dieser Form nur sehr wenig, etwa das 63- bis 77 fache Volumen Sauerstoff absorbirt; anderseits erklärt sich hieraus, warum von diesen wirklichen Sauerstoffüberträgern nur so geringe Mengen nöthig sind und man daher mit einem einzelnen Brenner dasselbe erreicht, wozu man bei Anwendung von Kupferoxyd einer langen

[1]) P. Fritsch, Ann. d. Chem. u. Pharm. 294, 83 (1897). — [2]) Monatsh. f. Chem. 5, 537 (1884). — [3]) Die Lösung darf kein Kupfer oder Eisen enthalten, weil sonst Halogen zurückgehalten wird.

Schicht dieses Materials, einer grossen Anzahl Brenner und höherer Temperatur bedarf. Die Hauptsache ist aber, stets einen reichlichen Ueberschuss von Sauerstoff im Rohre zu haben, weil sonst unverbrannte Gase durch die Platinschicht hindurch gehen und auch, wie oben erwähnt, leichte Verpuffungen eintreten können. Bei sehr flüchtigen Substanzen ist es nothwendig, die Substanz erst einzuführen, wenn das Platin bereits zum Glühen erhitzt ist. Sauerstoff allein, ohne Sauerstoffüberträger, genügt nie, um eine vollständige Verbrennung der gasförmigen Zersetzungsproducte zu erzielen.

Der grosse Ueberschuss von Sauerstoff dient ferner dazu, die brennbaren Gase so sehr zu verdünnen, dass die Entzündung derselben sich nicht fortpflanzen kann, sondern nur an dem erhitzten Platin vor sich geht, wodurch Explosionen vermieden werden. Liegt dagegen die Entzündungstemperatur eines Gasgemisches sehr niedrig, d. h. weit unterhalb der Temperatur des glühenden Platins, dann können Explosionen nicht vermieden werden, wenn man nicht andere Vorsichtsmaassregeln trifft. Als solche Substanz kommt eigentlich nur der Schwefelkohlenstoff in betracht, dessen Entzündungstemperatur bei etwa 150° liegt. Wollte man eine so flüchtige Substanz in das Rohr einbringen, so hätte man es nicht in der Hand, die Verdampfung so zu reguliren, dass die nöthige Verdünnung durch den Sauerstoff stattfinden könnte. Nach Zulkowsky und Lepéz (loc. cit.) verfährt man in diesem Falle in folgender Weise.

Man bläst ein Glasrohr von 15 mm Länge und 4 mm Weite in der Mitte zu einer kleinen kugelförmigen Erweiterung zur Aufnahme der Flüssigkeit auf, biegt das Rohr zu beiden Seiten der Kugel 1 cm lang stumpfwinklig nach oben und die Enden dann wieder horizontal. Nachdem die beiden Enden zu dünnen Spitzen ausgezogen worden, wird das Rohr tarirt, gefüllt, zugeschmolzen und gewogen. Das Verbrennungsrohr wird hinten mit einem doppelt durchbohrten Kork verschlossen, durch dessen eine Oeffnung das eine Ende des Wägeröhrchens hindurchgesteckt wird. Durch die zweite Oeffnung geht ein etwas starkwandiges Gasleitungsrohr, dessen Ende an der Innenseite des Stopfens hervorragt und rechtwinklig umgebogen wird, so dass man durch eine Drehung dieses Rohres die mit der Feile angeritzte Spitze des Wägeröhrchens später abbrechen kann. Die äusseren Enden des Wägeröhrchens und des Gasleitungsrohres sind durch Schläuche, auf welchen Schraubenklemmen sitzen, jedes mit einer kleinen, etwas concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche verbunden, und die beiden Waschflaschen stehen durch ein T-Rohr mit einander in Verbindung, so dass der durch das T-Rohr eingeleitete Sauerstoff unter Benutzung der Schraubenklemmen nach Belieben durch das Gasleitungsrohr oder durch das Wägeröhrchen geleitet werden kann. Die Spitze des letzteren, welche im Kautschukschlauch steckt, ist ebenfalls mit der Feile angeritzt, um leicht abgebrochen werden zu können.

Die Beschickung des Verbrennungsrohres geschieht wie gewöhnlich, natürlich ohne Substanzschiffchen, jedoch füllt man den Raum zwischen Platinquarz und dem hinteren Rohrende mit grobem Quarzpulver oder Glaswolle, und schützt ihn durch einen Schirm aus Asbestpappe vor der Wärme, um noch sicherer Explosionen zu vermeiden.

Man leitet nun durch das Gasleitungsrohr Sauerstoff in die Röhre, erhitzt den Platinquarz und die Absorptionsschiffchen, verstärkt den Sauerstoffstrom, wenn die Luft verdrängt ist, und bricht durch Drehen des Gasleitungsrohres, wie beschrieben, die innere Spitze des Wägeröhrchens ab. Darauf wird auch die äussere, im Gummischlauch steckende Spitze abgebrochen und durch vorsichtiges Oeffnen der Schraubenklemme ein sehr langsamer Sauerstoffstrom durch das Wägeröhrchen geleitet, etwa eine Blase in 2 bis 3 Secunden. Nachdem die Substanz verdampft ist, leitet man die Hauptmenge des Sauerstoffs durch das Wägeröhrchen, während man den anderen Zweigstrom vermindert.

Weniger flüchtige Verbindungen, oder solche, deren Entzündungstemperatur höher liegt, z. B. Aether, können einfacher nach dem von G. Kassner[1]) angegebenen Verfahren verbrannt werden. Man biegt das Verbrennungsrohr an seinem hinteren Theile stumpfwinklig nach oben und lässt diesen Theil kalt. An die Biegungsstelle bringt man einen mit Platinblech umwickelten Asbestpfropfen, auf welchen man das mit der Substanz gefüllte Einschmelzkügelchen mit langem Capillarrohr, die Kugel nach unten, hinabgleiten lässt. Die freiwillige Verdampfung der Substanz findet auf diese Weise sehr langsam statt und kann, wenn nöthig, durch schwache Erwärmung des umgebogenen Rohrtheiles beschleunigt werden.

Diese allmähliche Verflüchtigung ist der Punkt, welcher bei der Dennstedt'schen Methode einige Uebung verlangt, nicht allein bei den vorhin besprochenen leicht flüchtigen Substanzen, sondern auch bei unzersetzt flüchtigen Substanzen von hohem Moleculargewicht, z. B. dem Naphtalin, weil diese im Gaszustande im kleinen Raume eine grosse Menge Kohlenstoff und Wasserstoff enthalten und daher nur mit einem grossen Ueberschuss von Sauerstoff vollständig verbrannt werden können.

Moleculares Silber zur Absorption der Halogene und der Schwefelsäure erhält man entweder durch Erhitzen von frisch gefälltem, ausgewaschenem Chlorsilber mit einer Lösung von Kaliumcarbonat auf Zusatz von Formaldehyd oder durch Kochen mit Natronlauge und Traubenzucker. Auf elektrolytischem Wege erhält man es, indem man das Chlorsilber in einer Thonzelle mit verdünnter Schwefelsäure übergiesst, die Thonzelle in verdünnte Schwefelsäure stellt und ein mit dem Chlorsilber in Berührung stehendes Platinblech durch einen Draht mit

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 26, 588 (1887).

einem im äusseren Gefässe stehenden amalgamirten Zinkcylinder verbindet. Das auf diese Weise nach ein bis zwei Tagen reducirte graue Silberpulver ist nach dem Auswaschen sehr rein.

Bleisuperoxyd, welches frei ist von Schwefelsäure und Halogen, bringt Kahlbaum in den Handel.

Als Absorptionsmittel für das Kohlendioxyd benutzt Dennstedt nicht Kalilauge, sondern Natronkalk, welcher in diesem Falle, wo das Kohlendioxyd durch grosse Mengen Sauerstoff verdünnt ist, entschieden vorzuziehen ist. Man füllt eine der mit Glasstopfen versehenen U-Röhren *f*, *g* (Bd. I, S. 530, Fig. 47) mit Natronkalk und die zweite zu $^3/_4$ mit Stückchen Aetzkali, zu $^1/_4$ mit Chlorcalcium. Letztere reicht für eine grosse Anzahl von Verbrennungen aus; das Natronkalkrohr muss jedesmal frisch gefüllt werden. Das zur Aufnahme des Wassers bestimmte Chlorcalcium befindet sich ebenfalls in einer U-Röhre, deren dem Verbrennungsrohre zugekehrter Schenkel mit einer Kugel zur Aufnahme des condensirten Wassers versehen ist, wodurch das Chlorcalcium geschont wird.

An die Absorptionsröhren für Kohlendioxyd schliesst sich wie immer ein mit Aetzkalistückchen gefülltes Rohr und die mit Palladiumchlorür beschickte Waschflasche, deren Zweck oben angegeben wurde.

Den für eine Verbrennung nöthigen Sauerstoff, sowie die Luft leitet man, wie aus Fig. 126 leicht ersichtlich ist, aus 5 Liter fassenden Flaschen durch die Röhre. Die Sauerstoffflasche wird am einfachsten mit Sauerstoff aus einer Bombe gefüllt, welcher ungeachtet eines Gehaltes von 10 bis 12 Proc. Stickstoff sich gut eignet. Als Wasch- und Trockenapparat dient je ein Trockenthurm, welcher in seinem Fusse eine 1 bis 2 cm hohe Schicht concentrirter Schwefelsäure enthält und im oberen Theile zur Hälfte mit Natronkalk, zur Hälfte mit Chlorcalcium gefüllt ist.

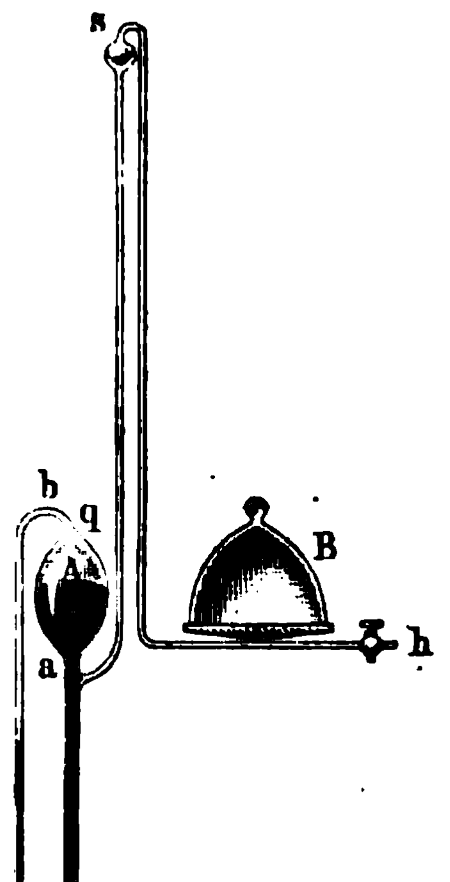
Das zwischen Trockenthurm und Verbrennungsrohr eingeschaltete, mit letzterem direct durch Gummistopfen verbundene Chlorcalciumrohr dient zur Aufnahme von Feuchtigkeit, welche, wie gefunden wurde, häufig noch aus dem Kautschukschlauche stammt. Die Füllung reicht zu einer beliebig grossen Zahl von Versuchen aus. Alle zu benutzenden Kautschukstopfen werden vor dem ersten Gebrauche bei 100°, oder besser im Vacuum bei 70° einige Stunden getrocknet.

Enthält eine Substanz Asche, so ist deren Bestimmung im Schiffchen nach der Dennstedt'schen Methode eine äusserst genaue, weil keine verunreinigende Substanz zugegen ist, während bei der Verbrennung mit Kupferoxyd die Asche häufig mit Spuren von Kupferoxyd verunreinigt wird. Für die Bestimmung von Kohlenstoff, Wasserstoff, Halogen, Schwefel und Asche kommt man also bei Anwendung der Dennstedt'schen Methode mit sehr geringen Mengen Substanz aus, was in manchen Fällen wünschenswerth ist.

Gleichzeitige Bestimmung des Stickstoffs neben Kohlenstoff und Wasserstoff nach W. Hempel[1]).

Diese Methode besteht darin, die Verbrennung der stickstoffhaltigen Substanz mit Kupferoxyd in einer vorher vollkommen luftleer gemachten Röhre vorzunehmen, welche, wie gewöhnlich, in ihrem vorderen Theile eine zur Zersetzung der Stickstoffoxyde nöthige Schicht von metallischem Kupfer enthält. Nach erfolgter Verbrennung wird die Röhre, welche nun mit Wasserdampf, Kohlendioxyd und Stickstoff gefüllt ist, wieder evacuirt, wobei die beiden ersteren Bestandtheile in der Chlorcalcium- und Natronkalkröhre absorbirt werden, während der Stickstoff in ein graduirtes Rohr übergeführt wird. Hempel bedient sich zur Evacuirung des Apparates der Quecksilberluftpumpe von Töpler[2]), welche sich zu diesem Zwecke besonders eignet, da sie weder Hähne noch Ventile besitzt und das Auffangen des Stickstoffs in einer Messröhre gestattet.

Fig. 128.



Beschreibung der Luftpumpe. Die Luftpumpe besteht aus dem in Fig. 128 im Schema dargestellten Rohrsysteme, von welchem das Hauptrohr *qg* oben zu einer Kugel *A* erweitert ist, während es unten durch einen Schlauch mit dem Niveaugefässe *D* in Verbindung steht. Am oberen Theile der Kugel ist das absteigende Rohr *bc* (Ueberlaufrohr), und unterhalb bei *a* das aufsteigende Rohr *s* angeschmolzen. Letzteres steht in Verbindung mit dem zu evacuirenden Apparate, in Fig. 128 mit dem Recipienten *B*, oder in Fig. 129 mit dem Verbrennungsrohre. Das Ende des absteigenden Rohres *bc* taucht, wenn es sich nur um Evacuirung eines Recipienten handelt, wie in Fig. 128, etwa 1 cm tief in Quecksilber, welches sich in einem beliebigen Gefässe *G* befindet, oder aber das Rohrende ist umgebogen und taucht in das Quecksilber einer pneumatischen Wanne, wenn das ausgepumpte Gas aufgefangen werden soll, wie in Fig. 129. Die Länge des Rohres *bc* beträgt etwas mehr als die grösste Barometerhöhe des Ortes. Ebenso muss die Biegung *s* des aufsteigenden Rohres reichlich um die Barometerhöhe über der Biegung *b* des absteigenden Rohres liegen.

Füllt man das Hauptrohr durch Heben des Niveaugefässes mit Quecksilber bis zum höchsten Punkte *b* und senkt darauf das Niveau-

---

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. 17, 409 (1878). — [2]) Dingler's polyt. Journ. 163, 426 (1862).

gefäss, während der Hahn *h* des Recipienten geschlossen ist, so wird die im absteigenden Rohre *bc* enthaltene Luft verdünnt (das Quecksilber aus *G* steigt im Rohre empor), und es treten Luftblasen aus dem Rohre *s* bei *a* in die Kugel *A* empor, so lange, bis das Quecksilber aus der Kugel bis unter den Punkt *a* gesunken ist. Alsdann hat sich die Luft im Recipienten auf den Raum $B + A$ ausgedehnt. Man hebt nun das Quecksilber in der Kugel wieder bis *q* oder *b*, wodurch die verdünnte Luft in der Kugel zusammengedrückt wird; das Quecksilber im absteigenden Rohre *bc* sinkt, und schliesslich wird ein Theil der Luft durch das abschliessende Quecksilber im Gefässe *G* herausgedrückt (gleichzeitig steigt das Quecksilber im aufsteigenden Rohre *s* bis zu einer gewissen Höhe empor). Wiederholt man diese Manipulation, so erkennt man die Zunahme des Verdünnungsgrades im Recipienten an der Verminderung der Luftblasen, welche bei *c* austreten.

Es bleibt aber auch zuletzt noch eine gewisse Menge Luft über dem Quecksilber im Rohre *bc* (schädlicher Raum), welche man dadurch entfernt, dass man, wenn die Verdünnung in *B* schon weit genug fortgeschritten ist, das Quecksilber bei jedem Hube so weit emporhebt, dass es von *q* nach *G* überzufliessen beginnt. Damit aber der überfliessende Quecksilberstrahl im absteigenden Rohre eine zusammenhängende, das Rohr vollständig ausfüllende Säule bildet, welche die Luft vor sich hertreibt, darf der innere Rohrdurchmesser nicht mehr als 2 bis 3 mm betragen.

Unter diesen Umständen entsteht, wenn man nun das Quecksilber in der Kugel *A* rasch zum Sinken bringt, über demselben die Torricelli'sche Leere, mit welcher der Recipient in Verbindung gesetzt wird, sobald der Spiegel bis unter den Punkt *a* gesunken ist. Bei Wiederholung dieser Manipulation sieht man zuletzt nur noch eine geringe Zuckung der Quecksilberkuppe in *bc* in dem Augenblicke, in welchem die Oeffnung *a* frei wird. Diese Zuckung wird immer schwächer und zuletzt unsichtbar, ein Zeichen, dass das Vacuum vollständig ist.

Das nach *G* übergeflossene Quecksilber tritt beim Fallen des Niveaus in *A* von selbst wieder in die Kugel *A* zurück, wenn die Höhe *bc* anfangs nur wenig grösser war als der Barometerstand, weil in diesem Falle durch Steigen des Niveaus in *G* die Höhe *bc* bald kleiner wird als der Barometerstand.

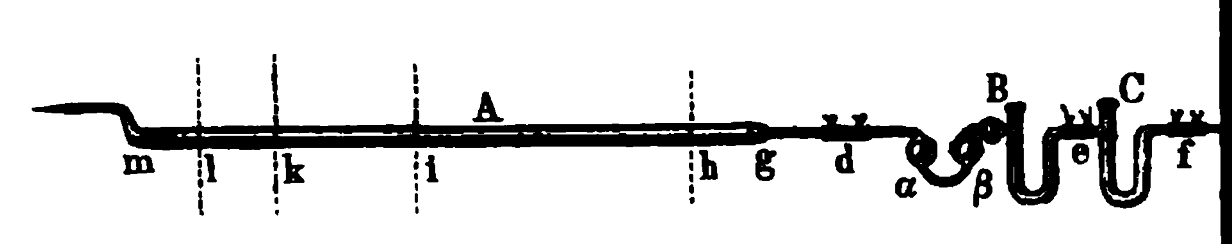
Ausführung der Elementaranalyse. Man zieht ein Verbrennungsrohr (um den Verschluss durch Stopfen zu vermeiden) bei *G* (Fig. 129) bis zur Weite eines Verbindungsrohres aus, trocknet das Rohr gut aus und bringt einen Pfropfen von ausgeglühtem, langfaserigem Asbest an das Ende bei *g*. (Kurzfaseriger Asbest wird leicht beim Auspumpen übergerissen.) Auf diesen schüttet man von *g* bis *h* eine 5 bis 8 cm lange Schicht Kupferpulver (siehe unten) und hierauf von *h* bis *i* eine 10 bis 14 cm lange Schicht körnigen Kupferoxyds, beide fest auf einander geschichtet, ohne einen Canal frei zu lassen, damit

die Verbrennungsgase mit möglichst viel Substanz in Berührung kommen. Alsdann folgt von *i* bis *k* das mittelst des Mischdrahtes hergestellte Gemisch von Kupferoxyd und Substanz, von *k* bis *l* wieder Kupferoxyd welches durch einen Asbestpfropfen begrenzt wird, und schliesslich schiebt man ein kleines Platinschiffchen mit etwa 0,5 g Kaliumchlorat ein (siehe unten). Danach zieht man die Röhre bei *m* zum Bajonett aus, so dass der Zwischenraum von *l* bis *m* möglichst klein bleibt, etwa 5 cm beträgt.

Das Rohr wird in den Verbrennungsofen gelegt und mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr und Natronkalkrohr verbunden, von welchen ersteres in dem angeschmolzenen Zweikugelrohr einen Tropfen concentrirte Schwefelsäure enthält (vergl. S. 784). Das Natronkalkrohr wird direct mit dem aufsteigenden Rohre der Luftpumpe verbunden und alle Verbindungen durch Ligaturen gesichert. Das umgebogene Ende des Ueberlaufrohres mündet, wie in Fig. 131 deutlicher sichtbar, unter dem Quecksilber der pneumatischen Wanne, in deren Boden es in einer Vertiefung mittelst Siegellack befestigt ist.

Bevor man mit dem Evacuiren des Apparates beginnt, bringt man das Chlorcalcium durch einen

Fig. 129.



untergestellten Halter in horizontale Lage (Fig. 130), damit die Schwefelsäure in die Kugeln *α* und *β* fliesst und die Luft in der Verbrennungsröhre direct mit der Luftpumpe in Verbindung steht. Hierauf pumpt man den Apparat vorsichtig leer, bis nur noch ganz kleine Luftblasen aus dem Quecksilber der pneumatischen Wanne entweichen. Um die noch im Apparate vorhandene, namentlich auf der grossen Oberfläche der pulverförmigen Körper verdichtete Luft auszutreiben, erhitzt man die Verbrennungsröhre bei *l* (Fig. 129) zum Glühen und entwickelt hierauf durch Erhitzen des Kaliumchlorats Sauerstoff, wonach man den Apparat nochmals leer pumpt. Wenn nur noch ganz kleine Gasblasen austreten, erhitzt man das Kupferpulver zwischen *g* und *h* zum Glühen und erreicht nun infolge der Aufnahme des noch vorhandenen Sauerstoffs durch das glühende Kupfer beim ferneren Evacuiren in kurzer Zeit einen Punkt, wo nur noch verschwindend kleine Gasblasen aus der

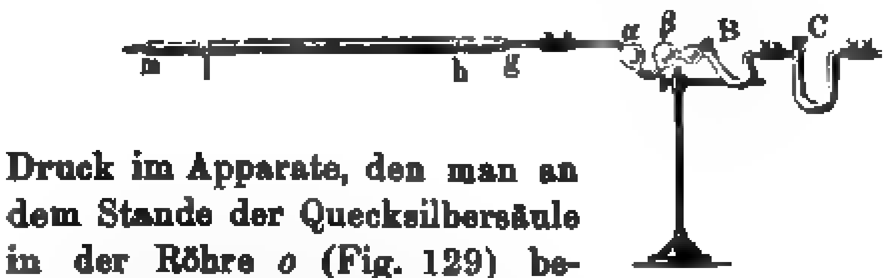
pneumatischen Wanne entweichen und der noch vorhandene Rest von Sauerstoff als unschädlich betrachtet werden kann.

Jetzt wird das Chlorcalciumrohr wieder senkrecht gestellt und die Verbrennung in der gewohnten Weise vorgenommen. Erhitzt man nur bis zur dunkeln Rothgluth, was zur vollständigen Verbrennung genügt, so können die Röhren wiederholt benutzt werden.

Da infolge der Luftverdünnung die Gasentwicklung anfangs stürmisch ist, was man an der Bewegung der Schwefelsäure im Chlorcalciumrohre erkennt, so ist es zweckmässig, wenn auch nicht nöthig, bei nicht explosiven Körpern während der eigentlichen Verbrennung die Verdünnung dadurch zu vermindern, dass man das Niveaugefäss J (Fig. 129) in die Höhe der Luftpumpenkugel bringt, wobei man das Ende c der Röhre a (Fig. 129 und 131) unter dem Quecksilber verschliesst.

Als Verschluss bedient man sich nach Bunsen einer mit Gummi ausgefütterten, conischen Glasröhre, deren zugeschmolzenes Ende mit Siegellack in einen Holzstab eingekittet ist und welche man mit Hülfe einer Stativklemme auf die Mündung der Röhre a presst (Fig. 131). Die entwickelten Verbrennungsgase erzeugen alsdann in kürzester Zeit einen gewissen

Fig. 130.



Druck im Apparate, den man an dem Stande der Quecksilbersäule in der Röhre o (Fig. 129) beurtheilen und durch Senken oder Heben des Niveaugefässes reguliren kann. Der Apparat hat trotz der dichten Füllung der Verbrennungsröhre und der Absorptionsapparate immerhin 100 bis 150 cm freien Raum, also genügend, um den Stickstoff aufzunehmen.

Das zum Auffangen des Stickstoffs dienende, mit Glashahn versehene Messrohr E wird, wie aus Fig. 130 ersichtlich, auf einen im Boden der pneumatischen Wanne festgekitteten Stopfen (Fig. 131, a. f. S.) gesetzt und mit Hülfe des Niveaurohres F mit Quecksilber gefüllt, wonach man durch geringes Senken des Niveaurohres einen Tropfen Wasser durch den Hahn einsaugt.

Nach der Verbrennung entfernt man den Verschluss des Rohres ac (Fig. 131), stellt das mit Quecksilber gefüllte Messrohr über die Mündung c des Rohres a (Fig. 129) und pumpt nun den die Verbrennungsröhre und Absorptionsapparate erfüllenden Stickstoff in das

Messrohr über, wobei man so lange evacuirt, bis nur noch verschwindend kleine Bläschen hinübergeführt werden können. Es ist zweckmässig, langsam zu evacuiren, da die Gase eine gewisse Zeit brauchen, um sich durch die Capillarräume der Asbestpfropfen in der Verbrennungsröhre und der Wattepfropfen in den Absorptionsröhren zu bewegen. Es veranlasst keinen Fehler, wenn nachträglich an der periodisch wiederkehrenden Bewegung des Schwefelsäurefadens im Chlorcalciumrohre noch eine Gasbewegung bemerkbar ist, da für die Analyse zu vernachlässigende geringe Quantitäten von Gas im luftleeren Raume dies noch bewirken.

Ist das Evacuiren beendet, so wird die Messröhre von der Mündung des Rohres *c* entfernt und wieder auf den Stopfen gesetzt, so dass man mit Hülfe des Niveaurohres den Stickstoff behufs Ablesung unter den atmosphärischen Druck setzen kann (Fig. 130).

Fig. 131.

Nachdem man auf diese Weise den Stickstoff aufgesammelt, das Wasser im Chlorcalciumrohre und das bei der Verbrennung gebildete Kohlendioxyd im Natronkalkrohre absorbirt hat, ist gewöhnlich noch ein Theil des Kohlenstoffs, welcher sich bei der Verbrennung als solcher abgeschieden hat, zu verbrennen. Zu diesem Zweck verbindet man das bajonettförmige Ende des Verbrennungsrohres mit dem Schlauch eines Wasch- und Trockenapparates, welcher mit einem Sauerstoffgasometer in Verbindung steht, klemmt den Schlauch mit einer Schraubenklemme zu und bricht die Bajonettspitze innerhalb des Schlauches ab. Dann leitet man Sauerstoff durch die Verbrennungsröhre, bis das metallische Kupfer sich zu oxydiren beginnt, und verdrängt das gebildete Kohlendioxyd und den Sauerstoff durch einen Luftstrom, wobei man durch Heben oder Senken des Niveaugefässes der Luftpumpe den Gasstrom beliebig reguliren kann. Das Wägen der Absorptionsapparate, sowie das Messen des Stickstoffs geschieht in gewöhnlicher Weise.

Bemerkungen. Die Methode eignet sich besonders zur Analyse explosiver Verbindungen, wie Nitroglycerin, weil dasselbe im luftleeren Raume ohne Explosion verbrennt. Für diese Substanz kann das Verfahren sogar abgekürzt werden. Um den Stickstoff einer beliebigen Substanz mit absoluter Genauigkeit aufzufangen, wäre es nöthig, die Luft bei Beginn des Versuches vollständig aus dem Apparate zu entfernen und am Schluss den

gebildeten Stickstoff vollständig in die Messröhre überzuführen. Wollte man sich bei stickstoffarmen Substanzen damit begnügen, den bei der ersten Evacuirung im Rohre bleibenden Luftrest nicht durch Sauerstoff zu verdrängen und nur vor und nach der Verbrennung denselben Verdünnungsgrad herzustellen, so würde man zu viel Stickstoff finden, weil aus dem stickstoffreichen Luftrest bei der ersten Evacuirung ein Theil Stickstoff bei der zweiten Evacuirung in die Messröhre übergeführt würde, während ein stickstoffarmer Gasrest zurückbliebe. Durch die Entwicklung von Sauerstoff wird dieser Fehler vermieden, weil dadurch bei beiden Evacuirungen, selbst wenn dieselben nicht absolut sind, nur stickstoffarme Gasreste erhalten werden. Handelt es sich dagegen um Verbrennung von stickstoffreichen Körpern, wie Nitroglycerin, so kann aus demselben Grunde die Sauerstoffentwicklung unterbleiben, weil dann bei den Evacuirungen Gasreste zurückbleiben, deren Stickstoffgehalt annähernd übereinstimmt, so dass also ein Fehlerausgleich stattfindet. Der Fehler wird um so geringer sein, je geringer das Volumen des Apparates ist, und man kann daher bei Benutzung einer nur etwa 20 cm langen Röhre die Entwicklung von Sauerstoff bei der Verbrennung von Nitroglycerin weglassen. Da ferner Nitroglycerin auch im Vacuum bei gewöhnlicher Temperatur nicht merklich verdampft, so kann man dasselbe in einem Schiffchen abwägen und direct mit dem Kupferoxyd mischen. Man beschickt die Verbrennungsröhre mit einer etwa 6 cm langen Schicht Kupferpulver und einer ebenso langen von Kupferoxyd, führt das Schiffchen ein, füllt die Röhre mit Kupferoxyd an und zieht sie zu einem Bajonett aus. Die Röhre wird möglichst luftleer gepumpt und vom metallischen Kupfer aus langsam zum Glühen erhitzt; im übrigen verfährt man wie oben beschrieben. Nach Hempel's Versuchen verbrennt Nitroglycerin noch bei 290 mm Druck in der Verbrennungsröhre ohne Explosion.

Flüchtige Substanzen bringt man, um bei der ersten Evacuirung das Verdampfen zu vermeiden, nach Hempel auf folgende Weise in die Verbrennungsröhre. Man bläst ein dünnwandiges Glaskügelchen mit zwei capillaren Ansatzröhren und saugt in das eine Ende eine geringe Menge eines geschmolzenen Metallgemisches von 10 Thln. Wood'schem Metall und 2 bis 3 Thln. Quecksilber. Letzterer Zusatz verhindert, dass der Metallfaden, welcher sofort in der Röhre erstarrt, die Glaswandung zersprengt.

Alsdann kneipt man mit der Zange so viel ab, dass der Metallfaden nur 1 bis 2 mm lang ist, und füllt die gewogene Kugel wie S. 739 beschrieben, wonach man das andere Ende zuschmelzt und das Ganze wägt. Nachdem die Kupferschicht und die vordere Kupferoxydschicht zum Glühen erhitzt worden sind, erwärmt man den Metallverschluss, welcher schon bei 50 bis 60° schmilzt. Damit bei sehr leicht flüchtigen Substanzen durch dieses Erwärmen die Flüssigkeit in der Kugel nicht zum Sieden kommt, macht man diese Capillare 10 bis 12 cm lang. Das

während der Verbrennung verflüchtigte Quecksilber wird von dem vorderen Asbestpfropfen, wenn man nur nicht unnöthig stark erhitzt, zurückgehalten.

Nach Hempel bereitet man das Kupferpulver, indem man grobkörniges, ausgesiebtes Kupferoxyd in einer engen Verbrennungsröhre bei schwacher Rothgluth mit Wasserstoff reducirt und, um dasselbe von zurückgehaltenem Wasserstoff zu befreien, in einer Stickstoffatmosphäre ausglüht und erkalten lässt (vergl. S. 743). Letzteres erreicht man einfach dadurch, dass man nach der Reduction über das stark glühende Kupfer 1 bis $1^1/_2$ Liter getrocknete Luft leitet. Der Sauerstoff wird hierbei von dem am Eingang der Röhre liegenden Kupfer zurückgehalten, so dass der übrige Theil des Kupfers in reinem Stickstoff ausgeglüht wird. Danach lässt man im langsamen Luftstrome erkalten und hält dabei den dem Eingang zunächst liegenden Röhrentheil etwas länger im Glühen. Hat man eine Schicht von etwa 15 cm Kupferoxyd reducirt, so werden etwa 5 cm derselben wieder oxydirt, und man erhält für eine Analyse hinlänglich genug Kupferpulver, da eine dichte Schicht von 5 bis 8 cm Länge genügt, um alles Stickoxyd auch aus den am stärksten nitrirten Verbindungen bei schwacher Rothgluth selbst im Vacuum zu zerlegen, was mit den gebräuchlichen Kupferspiralen im Vacuum nicht möglich ist.

Das Kaliumchlorat wird in einem aus Platinblech zusammengebogenen Schiffchen von etwa 3 cm Länge, in welchem man das Salz bis zum Schmelzen erhitzt und erstarren lässt, noch heiss in die Verbrennungsröhre eingeführt.

Bezüglich der in Fig. 132 abgebildeten Absorptionsröhren (*B* für Chlorcalcium, *C* für Natronkalk, vergl. auch S. 742) ist zu bemerken, dass man das Volumen derselben, um überflüssig langes Evacuiren zu vermeiden, nicht zu gross nehmen soll; 20 ccm für den U-förmigen Theil genügt. Die Schwefelsäure in $\alpha \beta$, sowie den Natronkalk erneuert man vor jedem Versuche, das Chlorcalcium kann wiederholt benutzt werden. In die engen Theile bei *b b*, *c c* stopft man etwas Baumwolle fest ein, wodurch die Verbrennungsgase einen so starken Widerstand finden, dass ein zu schnelles Durchstreichen durch die Apparate und folglich unvollständige Absorption vermieden wird.

Fig. 132.

Nachträge.

Quantitative Bestimmung des Ozons.

Mit der Bestimmung des Ozons hat sich seit dem Jahre 1901 bis heute A. Ladenburg eingehend beschäftigt. Derselbe hat eine einwandfreie gewichtsanalytische Methode gefunden, an welcher es bis dahin fehlte, und mit deren Hülfe einige der gebräuchlichen Titrirverfahren geprüft, wobei sich herausstellte, dass das S. 67 beschriebene Ansäuern der Jodkaliumlösung vor dem Einleiten des Ozons zu Resultaten führt, welche um etwa 50 Proc. höher sind als die der Controlmethode.

Diese gewichtsanalytische Controlmethode, welche auch zur Moleculargewichtsbestimmung des Ozons diente, kann, weil sie für die Technik viel zu umständlich ist, hier nur mit wenigen Worten besprochen werden; bezüglich der Einzelheiten sowie der vergleichenden Prüfung der Titrirmethoden verweise ich auf die unten angegebenen Originalarbeiten von Ladenburg[1]). Die Methode besteht darin, eine mit zwei Glashähnen versehene Glaskugel von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt, mit Sauerstoff gefüllt, zu wägen, darauf ozonisirten Sauerstoff einzuleiten und wieder zu wägen. Die Gewichtsdifferenz mit 3 multiplicirt ergiebt das Gewicht des Ozons. Diese Berechnung gründet sich auf folgende Ueberlegung. Wird beim Einleiten des ozonisirten Sauerstoffs ein gewisses, unbekanntes Volumen Sauerstoff durch ein gleiches Volumen Ozon ersetzt (Druck und Temperatur werden als unverändert vorausgesetzt), so bleibt die Anzahl von Molecülen doch dieselbe, und die Gewichtszunahme rührt nur davon her, dass eine gewisse Anzahl von Sauerstoffmolecülen durch eine gleiche Anzahl von Ozonmolecülen ersetzt wird.

Setzt man das Gewicht von 1 At. Wasserstoff gleich h, so wiegt

1 Mol. Sauerstoff (O_2) . . . . 2 . 16 h,
n „ „ wiegen . . . . . 2 . 16 hn,
n' „ „ „ . . . . . . 2 . 16 hn',
n' „ Ozon (O_3) „ . . . . . . 3 . 16 hn'.

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34, 631 1184 (1901); 36, 115 (1903).

Sind nun in dem Volumen reinen Sauerstoffs, dessen Gewicht p ist, $(n + n')$ Mol. O_2, so ist $p = 2.16 h (n + n')$.

Sind ferner in dem ozonhaltigen Gasvolumen, dessen Gewicht p' ist, n' Mol. O_2 durch n' Mol. O_3 ersetzt, so ist

$$p' = 2.16\, hn + 3.16\, hn'.$$

Es ist also die Gewichtsdifferenz

$$p' - p = 2.16\, hn + 3.16\, hn' - 2.16\, h\, (n + n') = 16 hn'.$$

Diese Differenz ist mit 3 zu multipliciren, um das Gewicht des vorhandenen Ozons $3.16\, hn'$ zu ergeben.

Man hat also in der Kugel ein bekanntes Gewicht Ozon. Lässt man nun den Inhalt der Glaskugel mittelst Verdrängung durch Wasser durch eine Flüssigkeit streichen, deren Verhalten gegen Ozon ermittelt werden soll, z. B. durch Jodkaliumlösung, so kann man durch eine Titration die durch eine bekannte Menge Ozon verbrauchte Menge des Reagens, also hier des ausgeschiedenen Jods finden. Auf diese Weise fand Ladenburg, dass übereinstimmende Resultate zwischen der gewichtsanalytischen und der maassanalytischen Methode nur dann erhalten werden, wenn der ozonhaltige Sauerstoff durch eine neutrale Jodkaliumlösung gesaugt wird. Nach erfolgter Absorption versetzt man die Jodkaliumlösung mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure und titrirt das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat. Die Endreaction ist bestimmt, da ein Nachbläuen nicht stattfindet.

Ozon lässt sich nach Ladenburg (loc. cit.) auch durch Natriumhydrosulfit (saures schwefligsaures Natrium, $NaHSO_3$) bestimmen. Die Lösung dieses Salzes wird durch Sauerstoff nicht verändert, hält dagegen das Ozon aus Ozongemischen zurück, wenn man letztere äusserst langsam hindurchleitet. Ladenburg benutzt eine 0,05 proc. Lösung des Salzes. Die Sulfitlösung wird vor und nach der Durchleitung des Ozongemisches nach S. 238 ff. titrirt, indem man sie in überschüssige Jodlösung eingiesst und den Jodüberschuss durch Thiosulfat zurücktitrirt.

Die Resultate sind ziemlich genügend, wenn auch nicht so genau wie die mittelst Jodkalium erhaltenen.

Mit alkalischer Kaliumarsenitlösung erhielt Ladenburg keine genauen und ziemlich schwankende Resultate.

Jodometrische Bestimmung der tellurigen Säure nach J. F. Norris und H. Fay[1]).

Die in Bd. I, S. 198 angegebene Titration der tellurigen Säure mit Permanganat nach B. Brauner setzt die Abwesenheit von Halogenen voraus. Um das zeitraubende Abdampfen einer halogenhaltigen Lösung

[1]) Americ. Chem. Journ. 20, 278 (1898).

mit Schwefelsäure zu vermeiden, haben Norris und Fay die Grundlage der Braun'schen Methode, also die Oxydation der tellurigen Säure durch Permanganat, beibehalten, die eigentliche Titration aber dadurch in eine jodometrische umgewandelt, dass sie zu der mit überschüssigem Permanganat versetzten alkalischen Lösung von telluriger Säure Jodkalium und Schwefelsäure hinzufügen und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat titriren.

Nach Bd. I, S. 200 verläuft die Oxydation der tellurigen Säure durch Permanganat in alkalischer Lösung nach dem Schema:

$$2\,KMnO_4 + 3\,TeO_2 = K_2O + 2\,MnO_2 + 3\,TeO_3 \quad . \quad . \quad (1)$$

Fügt man zu einer solchen Lösung, unter der vorläufigen Voraussetzung, dass kein überschüssiges Permanganat vorhanden ist, Jodkalium und Schwefelsäure, so findet folgende Reaction statt:

$$2\,MnO_2 + 4\,KJ + 4\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 2\,K_2SO_4 + 4\,H_2O + 4\,J \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (2)$$

Lässt man anderseits Jodkalium auf Permanganat in Abwesenheit von telluriger Säure einwirken, so vollzieht sich folgende Reaction:

$$2\,KMnO_4 + 10\,KJ + 8\,H_2SO_4 = 2\,MnSO_4 + 6\,K_2SO_4 + 8\,H_2O + 10\,J \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad . \quad (3)$$

Während also nach Gleichung (3) der disponible Sauerstoff von 2 Mol. $KMnO_4$ 10 At. J freimacht, macht derselbe in Gegenwart von telluriger Säure nach Gleichung (1) und (2) nur 4 At. Jod frei, da ein Theil des Sauerstoffs zur Oxydation der tellurigen Säure verbraucht wird, und zwar werden im letzteren Falle, wie ein Vergleich der Gleichung (3) mit (1) und (2) zeigt, auf je 3 Mol. TeO_2 6 At. Jod weniger abgeschieden, oder mit anderen Worten, ein Deficit von 2 At. Jod entspricht 1 Mol. TeO_2. Die Menge der tellurigen Säure ergiebt sich also aus dem Joddeficit, welches man findet, wenn man ein bestimmtes Volumen Permanganat auf Zusatz von Jodkalium und Schwefelsäure mit Thiosulfat titrirt, danach dieselbe Menge Permanganat zur Lösung der tellurigen Säure hinzufügt und nach Zusatz von Jodkalium und Säure wieder mit Thiosulfat titrirt und die zuletzt gefundene Jodmenge von der zuerst gefundenen abzieht.

Als Lösungen benutzt man eine annähernd zehntelnormale Thiosulfatlösung, welche auf reines Jod eingestellt wird (es sei 1 ccm Thiosulfat = a g Jod); ferner eine Lösung von etwa 7 g Kaliumpermanganat im Liter, welche in folgender Weise auf die Thiosulfatlösung eingestellt wird. 20 ccm Permanganat werden mit Eiswasser auf 400 ccm verdünnt, mit 10 ccm einer 20 proc. Jodkaliumlösung und darauf mit so viel verdünnter Schwefelsäure versetzt, dass die Lösung klar wird. Das ausgeschiedene Jod wird mit der Thiosulfatlösung titrirt (es seien b ccm Thiosulfat verbraucht worden).

Zur Ausführung einer Bestimmung versetzt man die Lösung der

tellurigen Säure (enthaltend 0,15 bis 0,2 g TeO_2) mit etwa 20 ccm einer 10 proc. Natronlauge, fügt von der Permanganatlösung hinzu, bis der Meniscus der braunen Lösung eine tiefrothe Farbe zeigt, verdünnt mit Eiswasser, fügt Jodkaliumlösung und Schwefelsäure hinzu und titrirt mit Thiosulfat (es seien *c* ccm verbraucht worden).

Betrug das zugefügte Volumen Permanganat 20 ccm (was bei Anwendung von etwa 0,15 g TeO_2 genügt), so beträgt das Joddeficit $(b - c)\,a$ g Jod, und da 2 At. Jod 1 Mol. TeO_2 entsprechen, so ergiebt sich die Menge des in der titrirten Lösung enthaltenen Tellurdioxyds aus der Proportion:

$$\begin{array}{cc} 2 . J & TeO_2 \text{ [1]} \\ 2 . 125{,}9 : 158{,}36 & = (b - c)\,a : x \end{array}$$

Waren mehr als 20 ccm Permanganat zugesetzt worden (z. B. 25 ccm auf etwa 0,18 g TeO_2 oder 30 ccm auf etwa 0,2 g TeO_2), so muss die für 20 ccm geltende Zahl *b* auf das angewandte Volumen umgerechnet werden, um den Factor $(b - c)$ zu berechnen.

Die Oxydation muss in der oben angegebenen stark alkalischen Lösung stattfinden, und die Lösung muss verdünnt und kalt sein, um die Reduction der Tellursäure durch Jodwasserstoff zu verhindern.

Die Bestimmung ist, wie eingangs erwähnt, ebenso genau in Gegenwart von Halogenwasserstoff.

In Bd. I, S. 191, Zeile 7 von unten wird vorgeschrieben, einen Ueberschuss von Zehntel-Normalthiosulfatlösung zu der zu titrirenden Lösung von seleniger Säure hinzuzufügen und die Flüssigkeit 24 Stunden lang stehen zu lassen. Im Gegensatz hierzu muss nach Hinzufügung eines Ueberschusses von Zehntel-Normalthiosulfatlösung das unzersetzte Thiosulfat mit Jodlösung sofort zurücktitrirt werden.

Bei der weiteren Untersuchung über den Verlauf der Reaction zwischen seleniger Säure und Natriumthiosulfat sind J. F. Norris und H. Fay[2]) zur Aufstellung folgender Reactionsgleichung gelangt:

$$H_2SeO_3 + 4\,Na_2S_2O_3 + H_2O = 2\,Na_2S_4O_6 + Se + 4\,NaOH,$$

welche also zunächst das Verhältniss von 1 Mol. SeO_2 zu 4 Mol. Thiosulfat erklärt. Lässt man concentrirte Lösungen von seleniger Säure und Thiosulfat auf einander einwirken, so wird Selen gefällt, und die Lösung zeigt alkalische Reaction. Beim Mischen verdünnter Lösungen wird kein Selen gefällt, die Reaction bleibt aber unvollständig, weil das gebildete Natriumhydroxyd einen Theil der selenigen Säure neutralisirt.

Unter den Versuchsbedingungen dagegen, d. h. in Gegenwart eines

---

[1]) Das Atomgewicht des Tellurs ist hier zu 126,6 (H = 1) genommen worden, gemäss der von der internationalen Atomgewichtscommission im Jahre 1903 veröffentlichten Tabelle. — [2]) Americ. Chem. Journ. 28, No. 2 (1900).

grossen Ueberschusses von Salzsäure, verläuft die Reaction in der Weise, dass genau 1 Mol. selenige Säure auf 4 Mol. Thiosulfat einwirkt, wobei kein Selen gefällt wird, wenn man die Lösung nicht, wie irrthümlich in Bd. I angegeben, längere Zeit stehen lässt.

Das Studium der unter diesen Bedingungen gebildeten Reactionsproducte hat die genannten Autoren zur Aufstellung folgender Gleichung geführt:

$$H_2SeO_3 + 4\,Na_2S_2O_3 + 4\,HCl = Na_2S_4SeO_6 + Na_2S_4O_6 + 4\,NaCl + 3\,H_2O,$$

nach welcher also neben Natriumtetrathionat, $Na_2S_4O_6$, sich Natriumselenopentathionat, $Na_2S_4SeO_6$, bildet.

Die für die Titration günstigsten Mengenverhältnisse sind: Verdünnung einer 0,03 bis 0,1 g SeO_2 in etwa 10 ccm enthaltenden Lösung mit Eiswasser auf etwa 300 ccm, Zusatz von 10 ccm Salzsäure vom spec. Gew. 1,12 (5 ccm genügen auch) und von soviel Thiosulfatlösung, dass nur einige Cubikcentimeter Ueberschuss vorhanden sind. Da die Jodreaction in einer kalten Flüssigkeit, wie hier, empfindlicher ist als bei gewöhnlicher Temperatur, so empfiehlt es sich, auch die Einstellung der Thiosulfatlösung mit der Jodlösung bei niedriger Temperatur (etwa 3°) vorzunehmen.

Bestimmung des Phosphors im Eisen.

Herr Professor H. P. Talbot in Boston hat mich darauf aufmerksam gemacht, dass zur Bestimmung von Phosphor im Eisen die Methode von F. A. Emmerton in den Vereinigten Staaten mit Erfolg angewandt wird, was mich veranlasst, die Methode nachträglich aufzunehmen. Diese Methode besteht im allgemeinen darin, den gelben Molybdänniederschlag in Ammoniak zu lösen, diese Lösung mit metallischem Zink und überschüssiger Schwefelsäure zusammenzubringen, wodurch die Molybdänsäure zu einer niederen Oxydationsstufe reducirt wird, und letztere durch titrirte Permanganatlösung wieder zu Molybdänsäure zu oxydiren. Da einerseits bekannt ist, wieviel Molybdän aus der niederen Oxydationsstufe durch Permanganat in Molybdänsäure übergeführt wird, und anderseits das Verhältniss von Molybdänsäure zum Phosphor in dem gelben Niederschlage feststeht, so kann man aus der gefundenen Menge Molybdänsäure den Phosphor berechnen.

Die Molybdänsäure wird durch Zink und Schwefelsäure nicht zu Mo_2O_3, sondern zu einem Oxyd, oder richtiger zu einem Gemenge von Oxyden reducirt, welches der Formel $Mo_{12}O_{19}$ entspricht.

Die Oxydation dieses Oxyds durch Permanganat erfolgt nach dem Schema:

$$\underset{8576,4}{5\,Mo_{12}O_{19}} + 34\,KMnO_4 = 60\,MoO_3 + 17\,K_2O + 34\,MnO.$$

Es entspricht also 1 Mol. $KMnO_4$ $\frac{8576,4}{34} = 252,25$ Gwthln. MoO_3.

Nach der Gleichung Bd. I, S. 447:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O$$

556 Fe

entspricht 1 Mol. $KMnO_4$ $\frac{556}{2} = 278$ Gwthln. Fe. Der Titer einer Permanganatlösung, welcher wie gewöhnlich in Eisenwerth ausgedrückt ist, muss demnach mit $\frac{252,25}{278} = 0,9074$ multiplicirt werden, um in den Molybdänsäuretiter umgewandelt zu werden; umgekehrt wird der Molybdänsäuretiter in Eisentiter durch Division mit 0,9074 umgewandelt.

Um die Rechnung zu vereinfachen, giebt man der Permanganatlösung eine solche Stärke, dass 1 ccm derselben 0,0001 g Phosphor anzeigt. Da in dem gelben Niederschlage auf 24 Mol. MoO_3 1 Mol. P_2O_5 (S. 561), also auf 100 Gwthle. MoO_3 1,794 Gwthle. P enthalten sind, so entspricht 0,0001 g P 0,005 574 g MoO_3. Zur Umrechnung der letzteren Zahl auf Eisen muss man dieselbe, wie oben gezeigt, durch 0,9074 dividiren, d. h. eine Permanganatlösung, von welcher 1 ccm 0,0001 g P anzeigen soll, muss so auf Eisen eingestellt werden, dass 1 ccm derselben 0,006 143 g Fe entspricht.

Benutzt man eine beliebige Permanganatlösung, so muss man ihren Titer auf Eisen mit 0,9074 . 0,017 94, also mit 0,0163 multipliciren, um den Titer auf Phosphor zu erhalten [1]).

Zur Ausführung einer Phosphorbestimmung nach Emmerton verfährt man nach Blair [2]) in folgender Weise:

Man löst 5 g Stahl in einer Porcellanschale in etwa 75 ccm Salpetersäure von 1,2 spec. Gew., dampft bei aufgelegtem Uhrglase so schnell wie möglich ein und erhitzt den trockenen Rückstand noch etwa 30 Minuten lang auf einer heissen Eisenplatte. Der Geruch nach Säure muss alsdann verschwunden sein. Man lässt erkalten, fügt 40 ccm concentrirte Salzsäure hinzu, erwärmt bei aufgelegtem Uhrglase, bis das Eisenoxyd gelöst ist, und kocht die Lösung bis auf etwa 15 ccm ein. Dieses Einkochen erfordert besondere Aufmerksamkeit, da die

---

[1]) O. Herting [Chem.-Ztg. 21, 138 (1897)], welcher die Emmerton-sche Methode geprüft und als zuverlässig befunden hat, bestreitet die Richtigkeit des von Blair angegebenen Factors 0,016 28 (welcher oben auf 0,0163 abgerundet ist) und rechnet mit dem Factor 0,0164. Die Richtigkeit des Blair'schen Factors ergiebt sich aber aus den beiden Factoren, von welchen der erstere, 0,9074, im Obigen aus den betreffenden Formeln abgeleitet wurde, während der zweite, 0,017 94, das Gewicht Phosphor angiebt, welches auf 1 Gwthl. MoO_3 in dem gelben Niederschlage enthalten ist (24 MoO_3 : 1 P_2O_5). — [2]) A. A. Blair, The Chem. Anal. of Iron; Zeitschr. f. anal. Chem. 31, 71 (1892).

Lösung stark concentrirt werden soll, ohne dass dabei Eisenchlorid an den Wandungen der Schale eintrocknet. Man lässt etwas abkühlen, spült das Uhrglas mit 40 ccm concentrirter Salpetersäure ab und bedeckt die Schale nun mit einem Uhrglase, dessen Durchmesser etwas kleiner ist als der der Schale, in der Weise, dass die concave Seite des Uhrglases nach innen liegt, damit bei dem jetzt erfolgenden Einkochen die am Uhrglase condensirte Flüssigkeit an den Wandungen der Schale herabfliesst und dadurch die Bildung von Krusten verhindert. Nachdem wieder bis auf etwa 15 ccm eingedampft worden ist, nimmt man die Schale von der Platte und bewegt sie so, dass etwa trocken gewordenes Salz sich wieder auflöst. Auf diese Weise kann man eine sehr concentrirte und vollständig klare Lösung erhalten, aus welcher alle Salzsäure ausgetrieben ist.

Die etwas erkaltete Lösung verdünnt man mit Wasser bis auf etwa 40 ccm und spült sie mit etwa 25 ccm Wasser in einen 400 ccm fassenden Kolben. Dann fügt man concentrirtes Ammoniak in kleinen Mengen hinzu und schüttelt nach jedem Zusatz kräftig um, bis die Flüssigkeit zu einer steifen Gallerte gesteht, wonach man unter Umschütteln noch einige Cubikcentimeter Ammoniak hinzugiebt, so dass die Masse stark nach Ammoniak riecht. Hierauf versetzt man nach und nach unter Umschütteln mit concentrirter Salpetersäure, bis der Niederschlag völlig gelöst, die Flüssigkeit aber noch tief dunkel gefärbt ist, wonach noch so viel Salpetersäure zugegeben wird, dass die Lösung eine klare bernsteingelbe Färbung erhält.

Man bestimmt nun die Temperatur dieser etwa 250 ccm betragenden Lösung und bringt dieselbe entweder durch Erwärmen oder durch Abkühlen auf 85°, worauf man 40 ccm Molybdänlösung [1]) auf einmal hinzugiebt, den mit einem Gummistopfen verschlossenen Kolben in ein dickes Tuch einwickelt und 5 Minuten lang heftig schüttelt; nach dieser Zeit ist die Fällung vollständig. Hierzu kann man sich auch einer Schüttelmaschine bedienen.

Der Niederschlag wird mit Hülfe der Saugpumpe abfiltrirt und mit verdünnter Salpetersäure (1 : 50 Wasser) gut ausgewaschen. Man hängt den Trichter mit dem Filter in den Hals eines etwa 500 ccm fassenden Kolbens, in welchem sich ungefähr 10 g granulirtes Zink befinden, stösst das Filter durch und spült den Niederschlag mit verdünntem Ammoniak (1 : 4) in den Kolben. Sollte im Fällungskolben eine geringe Menge Niederschlag hängen geblieben sein, so wird derselbe ebenfalls in etwas Ammoniak gelöst und dieses der Hauptlösung

---

[1]) Blair stellt die Molybdänlösung dar durch Auflösen von 100 g Molybdänsäure in 422 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,95), oder von 123 g Ammoniummolybdat in 333 ccm Ammoniak (spec. Gew. 0,95) und 62 ccm Wasser. Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung giesst man unter beständigem Umrühren in 1250 ccm Salpetersäure (spec. Gew. 1,2), lässt einige Tage stehen und hebert die klare Lösung ab.

hinzugefügt. Die ganze Menge Ammoniak soll nicht mehr als 30 ccm betragen.

Nachdem man 80 ccm heisse verdünnte Schwefelsäure (1 : 4) in den Kolben gegossen hat, hängt man einen kleinen Trichter in den Hals desselben und erhitzt schnell auf einer Eisenplatte, bis die Lösung des Zinks beginnt. Von da ab erhitzt man noch 10 Minuten lang weiter, wonach die Reduction der Molybdänsäure vollendet ist. Die Lösung sammt dem ungelösten Zink werden auf ein grosses Faltenfilter gebracht, der Kolben mit kaltem Wasser ausgespült und das Filter, nachdem die ersten Waschwasser durchgelaufen sind, nochmals mit kaltem Wasser angefüllt. Man erhält 400 bis 500 ccm Filtrat.

Während der Reduction geht die Farbe der Lösung aus Blassroth durch Dunkelbraun und Blassgrün in Dunkelolivengrün über. Die Intensität der Endfarbe hängt von der Menge der reducirten Molybdänsäure ab. In dem Augenblick, in welchem die reducirte Lösung auf dem Filter der Luft ausgesetzt wird, verliert sie ihre grüne Farbe und wird weingelb; doch scheint diese Farbenänderung nicht von einer merklichen Oxydation herzurühren, da die Oxydation der Flüssigkeit nur sehr langsam erfolgt.

Man lässt nun die Permanganatlösung hinzufliessen, wobei die weingelbe Farbe immer schwächer und die Lösung zuletzt farblos wird; der nächste Tropfen Permanganat bringt die hellrothe Färbung hervor.

Von Roheisen löst man 5 g auf und behandelt dieselben wie oben mit Salpetersäure. Die Lösung spült man sammt dem Rückstande in einen 100 ccm fassenden Messkolben, füllt bis zur Marke auf und filtrirt mit Hülfe der Saugpumpe durch ein trockenes Filter in einen trockenen Kolben. Von dem Filtrate werden 80 ccm (= 4 g Eisen) wie oben weiter verarbeitet.

Von Eisenerzen löst man 10 g in Salzsäure, verdampft zur Trockne, löst wieder in Salzsäure und dampft auf ein kleines Volumen ab. Darauf dampft man zur Verjagung der Salzsäure auf Zusatz von 40 ccm Salpetersäure zur Trockne, löst auf Zusatz von Salpetersäure und filtrirt den unlöslichen Rückstand ab. Die weitere Behandlung ist dieselbe wie oben.

Bemerkungen. Anstatt die Reduction der Molybdänlösung im Kolben vorzunehmen, benutzt C. Jones[1]) das von ihm zur Reduction von Eisenlösungen behufs Titration mit Permanganat vorgeschlagene, mit Zink gefüllte Filtrirrohr. Dieser specielle Apparat (Reductor) findet sich in Zeitschr. f. anal. Chem. **29**, 579 (1890) abgebildet und beschrieben.

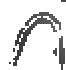
Ein einfacherer, auf demselben Princip beruhender Apparat von A. A. Blair und J. E. Whitfield[2]) ist in Fig. 133 abgebildet. In den unteren Theil des Filterrohres bringt man einen Bausch aus Glas-

[1]) Zeitschr. f. anal. Chem. **31**, 76 (1892). — [2]) Journ. Americ. Chem. Soc. **17**, 747 (1895).

wolle oder Asbest, genügend gross, um ein gutes Filter zu bilden, und füllt das Rohr bis zu etwa vier Fünftel seiner Höhe mit granulirtem Zink. Der Erlenmeyerkolben wird mit einer Saugpumpe verbunden, und das Becherglas, welches die zu filtrirende Flüssigkeit enthält, wird etwas schräg gestellt, damit das Steigrohr, welches den Boden berührt, die Lösung möglichst vollständig aufsaugen kann.

Man wäscht zuerst das Zink durch verdünnte Schwefelsäure aus, indem man die Säure in ein Becherglas bringt und mit Hülfe der Saugpumpe durch die Zinkschicht saugt. Danach wäscht man mit Wasser

Fig. 133.



nach, in der Weise, dass keine Luft in das Rohr eintritt, und saugt alsdann die mit Schwefelsäure stark angesäuerte Phosphormolybdänlösung durch das Rohr. Zuletzt spült man noch einmal mit verdünnter Schwefelsäure und schliesslich, wie vorhin angegeben, mit Wasser nach. Die Geschwindigkeit der Filtration der Molybdänlösung regulirt man so, dass die Flüssigkeit in etwa 2 Minuten durchgelaufen ist.

Was den in Bd. I, S. 448 erwähnten, durch Verunreinigungen des Zinks verursachten Verbrauch von Permanganat anlangt, so lässt sich derselbe nicht dadurch ermitteln, dass man eine gewogene Menge des Zinks auflöst und die Lösung mit Permanganat titrirt, weil man bei der Analyse nicht die ganze Menge des zur Reduction benutzten Zinks

in Lösung bringt und weil die Menge des gelösten Zinks, also auch des Eisens, von der Menge und Concentration der Säure, der Geschwindigkeit der Filtration und der Temperatur abhängt. Auf jeden Fall ist anzuempfehlen, frisches Zink mit verdünnter Schwefelsäure zu waschen, weil der Eisengehalt der Zinkkörner an der Oberfläche meist am grössten ist. Man kann indess eine in den meisten Fällen genügende Correction auf die Weise bestimmen, dass man über das gewaschene Zink verdünnte Schwefelsäure saugt, deren Menge und Gehalt annähernd der freien Säure in der Molybdänlösung entspricht, und dabei dieselbe Geschwindigkeit des Saugens wie bei der Bestimmung selbst einhält.

Nach C. Jones (loc. cit. S. 75) ist das Auswaschen des gelben Niederschlages mit verdünnter Salpetersäure unzweckmässig, weil die Gegenwart von Salpetersäure in der zu reducirenden Lösung den Verbrauch an Permanganat erhöht. Dieser Autor benutzt daher eine Lösung von Ammoniumsulfat zum Auswaschen. Dasselbe Salz benutzt O. Herting (loc. cit.), dessen Waschflüssigkeit im Liter 10 g Ammoniumsulfat und 20 ccm concentrirte Schwefelsäure enthält. Es ist indess zu beachten, dass der in salpetersaurer Lösung erzeugte gelbe Niederschlag selbst Salpetersäure enthält (vergl. S. 561).

Enthält das Eisen oder das Erz Arsen, so muss dieses entweder vor der Fällung mit Molybdänlösung entfernt, oder die Fällung muss bei einer 25° nicht übersteigenden Temperatur vorgenommen werden (vergl. S. 561). Titansäure wird durch Zink reducirt und verursacht einen Verbrauch von Permanganat (vergl. Bd. I, S. 713). Dieselbe bleibt indess nach dem ersten Abdampfen zur Trockne zum grössten Theile ungelöst zurück. Etwa in Lösung gegangene Kieselsäure stört die Phosphorbestimmung nicht, weil sie durch Molybdänlösung nicht gefällt wird (S. 561).

AUTORENREGISTER.

C.

E.

F.

G.

H.

I.

J.

Q.

R.

S.

W.

Y.

Z.

SACHREGISTER.

A.

C.

D.

G.

H.

I.

J.

L.

M.

N.

O.

P.

Q.

X.

Y.

Z.

Berichtigungen zum ersten Bande.

Seite XI, Zeile 17 von oben lies: Carey Lea statt Carey Li.
„ 56, „ 9 von unten lies: Eschbaum statt Eschenbaum.
„ 101, „ 8 von oben lies: $BiCl_3 + H_2O = BiOCl + 2HCl$ statt der dort gedruckten Gleichung.
„ 191, „ 7 von unten: vergl. die in den Nachträgen Bd. II, auf Selenbestimmung enthaltene Berichtigung.
„ 277, „ 9 von oben lies: Moraht statt Mohrat.
„ 379, Anmerkung [1]) lies: **8**, 927 (1884) statt **12**, 927 (1888).
„ 402, „ [1]) lies: (1889) statt (1898).
„ 403, „ [1]) lies: **119**, 1263 (1894) und **120**, 46 (1895) statt **19** und **20**.
„ 441, in der Gleichung lies: $2 Fe_2Cl_6$ statt $4 Fe_2Cl_6$.
„ 470, Anmerkung [1]) lies: **16**, 276 (1898) statt **17**.
„ 493, Seitenüberschrift lies: Chrombestimmung statt Chlorbestimmung.
„ 523, Anmerkung [1]) lies: (1897) statt (1879).
„ 901, „ [1]) lies: Panao-tović statt Pana-tović.

Berichtigungen zum zweiten Bande.

Seite 84, Zeile 2 von unten lies: Reaction besitzt statt Reaction.
„ 111, in der im unteren Theile dieser Seite und im oberen Theile der Seite 112 ausgeführten Rechnung lies überall *aq* statt aq.
„ 124, Zeile 3 von unten lies: war statt waren.
„ 139, „ 21 von oben lies: letzterem statt letzteren.
„ 171, „ 4 von oben lies: 55,58 statt 5,58.
„ 211, „ 5 von unten lies: woraus $x =$ statt wenn $x =$.
„ 231, „ 15 von unten, hinter Sieden, ist einzuschalten: versetzt mit 1 ccm Salzsäure und.
„ 235, „ 18 von unten in der Proportion lies: $V : x$ statt V, x.
„ 243, Anmerkung [1]) lies: 3. Aufl. S. 51 und 203 (1901) statt der dort stehenden Literaturangabe.
„ 266, Zeile 5 von oben lies: Sulfit statt Sulfat.
„ 279, „ 8 von unten lies: 172,94 statt 150,06.
„ 279, „ 6 und 7 von unten lies: 0,01556 statt 0,0135.
„ 290, „ 22 von unten lies: tritt statt steht.

Seite 360, Zeile 4 von oben lies: $p = \frac{3518}{11111}$ statt $p = \frac{35,18}{11111}$.
" 389, " 2 von oben lies: Halogen statt Haloid.
" 674, " 8 von oben lies: Halogensilber statt Haloidsilber.
" 675, " 17 von oben lies: S. 672 statt S. 8.
" 677, " 1 von oben lies: Cyankaliums statt Jodkaliums.
" 677, " 23 von oben lies: (s. Lunge-Böckmann I, 490) statt (loc. cit.).
" 680, Anmerkung [1]) lies: 4. Aufl. statt 3. Aufl.
" 691, Zeile 1 von unten hinter $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ist einzuschalten (Berlinerblau).
" 693, Seitenüberschrift lies: Ferrocyanwasserstoffsäure statt Ferricyanwasserstoffsäure.
" 702, Zeile 14 von oben lies: Filtrirtiter statt Titrirtiter.
" 738, " 14 von unten lies: Spitze statt Spitze *f*.
" 770, " 5 von oben lies: aber statt oder.



